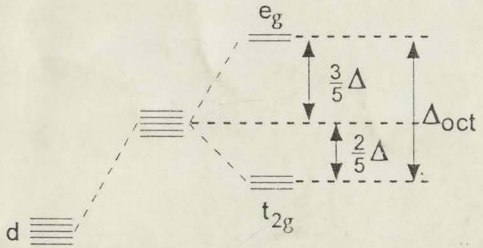
B. C. U.
III 461874

MARIA MARINESCU
DICA MARIOARA OLAR
IAELA ELENA BADEA

BAZELE CHIMIEI COORDINATIVE



EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
- 1995 -

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARA
București
Cota III 461874
Inventar 797731

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Conf. Dr. DANA MARIA MARINESCU
Asist. RODICA MARIOARA OLAR
Asist. MIHAELA ELENA BADEA

114032

BAZELE CHIMIEI COORDINATIVE

LUCRĂRI PRACTICE

EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
- 1995 -

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Referenţi ştiinţifici: Acad. prof. dr. MARIA BREZEANU
Prof. dr. ELENA CRISTUREAN

Biblioteca Centrală Universitară
BUCUREŞTI
Cota III 461 874
Inventar 797 731

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universităţii Bucureşti.
Orice reproducere sau traducere, fie şi parţială, precum şi contrafacerile de orice tip intră sub incidenţa Codului Penal.

ISBN – 973–575–054–6

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

INTRODUCERE 5

1. ASPECTE GENERALE PRIVIND SINTEZA COMBINAŢIILOR COMPLEXE 6

2. CARACTERIZAREA GENERALĂ A COMBINAŢIILOR COMPLEXE DIN CLASA AMINELOR 9

3. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR COMBINAŢII COMPLEXE DE TIP $[M(NH_3)_6]^{n+}$ 12

3.1. HEXAAMINE DE Co(III) $[Co(NH_3)_6]X_3$ 12

3.1.1. Clorura hexaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 13

3.1.2. Bromura hexaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_6]Br_3$ 17

3.1.3. Iodura hexaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_6]I_3$ 19

3.1.4. Azotatul hexaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ 21

3.2. CLORURA HEXAAMINEI DE Ni(II) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ 23

4. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR COMBINAŢII COMPLEXE CU ETILENDIAMINĂ 27

4.1. COMBINAŢII COMPLEXE DE TIP $[Men_3]X_3$ 28

4.1.1. Trihidratul clorurii de tris-(etilendiamină)-Co(III) $[Coen_3]Cl_3.3H_2O$ 28

4.1.2. Trihidratul bromurii de tris-(etilendiamină)-Co(III) $[Coen_3]Br_3.3H_2O$ 31

4.1.3. Monohidratul clorurii de tris-(etilendiamină)-Cr(III) $[Cren_3]Cl_3.H_2O$ 33

4.2. IZOMERI GEOMETRICI AI CLORURII DICLORO-BIS-(ETILENDIAMINEI) DE Co(III) $[Coen_2Cl_2]Cl$ 38

5. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR ACIDOAMINE $[M(NH_3)_mX_{6-m}]$ 42

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.1. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR ACIDOPENTAAMINE ALE Co(III) $[Co(NH_3)_5X]X_2$ (X = Cl, NO_3) 42

5.1.1. Clorura cloropentaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ 43

5.1.2. Azotatul azotatopentaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$ 47

5.2. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR DIACIDOTETRAAMINE ALE Co(III) 49

5.2.1. Clorura carbonatotetraaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ ... 51

5.2.2. Trihidratul sulfatului carbonatotetraaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4.3H_2O$ 53

5.3. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR TRIACIDOTRIAMINE $[M^{m+}A_3X_3]X_{n-3}$ 56

5.3.1. Trinitrotriamina de Co(III) *mer*-$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ 56

5.4. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR TETRAACIDODIAMINE $M'_{n-4}[M^{m+}A_2X_4]$ 59

5.4.1. Sarea Erdmann $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ 59

5.4.2. Sarea Reinecke $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4].H_2O$ 61

MICROFIŞE TOXICOLOGICE PENTRU REACTIVII UTILIZAŢI 66

1. AMONIAC 66

2. ETILENDIAMINA 67

3. ACID CLORHIDRIC 68

4. ACID AZOTIC 69

5. ACID CIANHIDRIC 70

6. ACETONĂ 71

BIBLIOGRAFIE 72

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

INTRODUCERE

Caietul de lucrări practice aferent disciplinei "Bazele chimiei coordinative" se adresează studenților de la sectiile Chimie, Chimie fizică (cursuri de zi și fără frecvență) și Biochimie tehnologică.

După prezentarea unor considerații generale privind sinteza combinațiilor complexe, se tratează problema obținerii combinațiilor complexe din clasa aminelor.

În capitolele 3, 4 și 5 sunt prezentate condițiile de sinteză și purificare precum și caracterizarea unui număr de 16 combinații complexe de tip hexa-, penta-, tetra-, tri- și diamină.

Caracterizarea fiecărei combinații complexe cuprinde și datele spectrelor electronice și IR, comentate în corelație cu programa cursului "Bazele chimiei coordinative".

Astfel, lucrarea nu reprezintă un simplu rețetar de lucru, ci o ilustrare a principiilor de sinteză și caracterizare a combinațiilor complexe. Acest lucru contribuie la conturarea gândirii științifice a studenților și permite inițierea acestora în cercetarea științifică în domeniul Chimiei coordinative.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. ASPECTE GENERALE PRIVIND SINTEZA COMBINAŢIILOR COMPLEXE

Deşi sinteza unei anumite combinaţii complexe poate prezenta unele particularităţi, se pot distinge totuşi o serie de metode generale de obţinere a acestora, dintre care pot fi menţionate:

- reacţia directă dintre sarea ionului metalic şi ligand;
- substituirea parţială sau totală a liganzilor din sfera de coordinare a unei combinaţii complexe;
- substituirea ionilor necoordinaţi (din sfera de ionizare).

Prima metodă, dealtfel cea mai frecvent folosită pentru obţinerea combinaţiilor complexe poate conduce fie la un produs unic, fie la un amestec de combinaţii. În ultimul caz diversele specii prezente în amestec se pot separa utilizând metode variate.

În cazurile în care reacţia decurge în etape, se pot izola, în condiţii de lucru controlate, compuşi intermediari cu compoziţie chimică bine definită.

Astfel, de exemplu, în reacţia dintre o sare a cobaltului(II) şi o amină, în prezenţa unui oxidant, se poate obţine, în funcţie de condiţiile experimentale (vezi capitolul 3) o hexa-, penta-, tetra- respectiv o triamină, conform ecuaţiei reacţiei chimice:

$$CoX_2 + nA + X^- + \text{oxidant} \rightarrow [CoA_6]X_3 \text{ sau } [CoA_5X]X_2 \text{ sau } [CoA_4X_2]X \text{ sau } [CoA_3X_3]$$

Cel de-al doilea grup de metode poate fi reprezentat prin următoarea reacţie generală:

$$[M^{n+}L_x]^{n+} + yL' \rightarrow [M^{n+}L_{x-y}L'_y]^{n+} + yL$$

unde L şi L' reprezintă liganzi neutri. Desfăşurarea unor astfel de reacţii poate fi dirijată pe baza poziţiei liganzilor în seria spectrochimică.

În cazul combinaţiilor complexe conţinând liganzi diferiţi de tipul $[M^{n+}A_4X_2]^{n-2}$, respectiv $[M^{n+}A_2X_2]^{n-2}$ substituţia are loc în funcţie de activitatea în ***trans*** a liganzilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reacţiile de substituţie din cea dea treia categorie reprezentate prin ecuaţia:

$$[M^{n+}L_x]X_n + nY^{L-} \rightarrow [M^{n+}L_x]Y^{'}_n + nX^{-}$$

nu afectează sfera de coordinare a combinaţiei complexe. Posibilitatea obţinerii pe această cale a diverselor săruri ale unui cation complex este determinată în primul rând de diferenţa solubilităţii acestora.

Pentru un cation complex dat, solubilitatea scade în general în ordinea NO_3^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}. Modificarea sferei de ionizare conduce în unele cazuri la obţinerea de combinaţii cu grad înalt de cristalinitate (uneori monocristale) pentru care se poate determina uşor structura moleculară şi cristalină prin difracţie de raze X.

Pentru obţinerea unei combinaţii complexe se impune respectarea unor condiţii de reacţie care, ţinând seama de natura ionului metalic, de stabilitatea ligandului şi a combinaţiei complexe care se formează, pot fi prevăzute teoretic.

Dintre acestea pot fi menţionate:

- raportul de combinare metal - ligand;
- concentraţiile soluţiilor de reactivi;
- ordinea de adăugare a reactivilor;
- temperatura de reacţie;
- pH-ul mediului de reacţie;
- natura mediului de reacţie;
- timpul de reacţie.

Pentru evitarea interacţiunilor (reacţii de schimb) dintre ionul complex format şi mediul de reacţie (de exemplu reacţii de acvatizare sau în general de solvatare), se recomandă folosirea unor soluţii concentrate de sare a ionului metalic şi de ligand.

În ceea ce priveşte temperatura de reacţie, aceasta trebuie astfel aleasă încât să deplaseze echilibrul reacţiei chimice în sensul formării combinaţiei complexe. De asemenea trebuie împiedicată descompunerea termică a liganzilor sau a combinaţiilor complexe formate.

În unele cazuri, deplasarea echilibrului chimic în sensul formării unei anumite specii complexe impune realizarea unui anumit pH al mediului de reacţie, care în funcţie de sistemul considerat poate fi acid, bazic sau neutru.

Obţinerea şi stabilizarea ionului metalic într-o anumită stare de oxidare impune uneori alegerea unui anumit mediu de reacţie: oxidant, reducător sau inert. În unele cazuri, pentru evitarea contactului cu oxigenul atmosferic, sintezele se desfăşoară în atmosferă inertă (azot, argon, dioxid de carbon).

Alegera unui anumit mediu de reacţie este uneori necesară şi în scopul evitării degradării ligandului sau a combinaţiei complexe formate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. CARACTERIZAREA GENERALĂ A COMBINAŢIILOR COMPLEXE DIN CLASA AMINELOR

Combinaţiile complexe care fac parte din această categorie se caracterizează prin prezenţa unor legături de tipul metal - azot (M - N).

Numărul extrem de mare de combinaţii complexe din clasa aminelor este determinat de:

- diversitatea mare a sistemelor care pot funcţiona ca liganzi prin intermediul unui atom de azot aminic;
- numărul diferit de legături metal - azot care se pot realiza într-o combinaţie complexă.

La rândul ei, diversitatea mare a liganzilor cu atom donor azot este determinată atât de natura scheletului la care este legat atomul de azot (de natura şi numărul atomilor de care este legat atomul de azot), cât şi de diferenţa în capacitatea coordinativă a acestor liganzi. Astfel se cunosc liganzi:

- monodentaţi: amoniacul (NH_3), piridina (py), etilamina ($C_2H_5NH_2$), anilina($C_6H_5NH_2$);
- bidentaţi: hidrazina (N_2H_4), etilendiamina (en), propilendiamina (tn),putresceina (bn), cadaverina, hexametilendiamina, dipiridilul (dpy), fenantrolina (phen), o-fenilendiamina;
- tridentaţi: dietilentriamina (dien), dipropilentriamina(dpt), spermidina (3,4 tri);
- tetradentadentaţi: trietilentetraamina (trien sau 2,2,2-tet), tris-(2-dimetilaminoetil)amina (Me_6trien), tris-(aminoetil)amina (trtn), tris-(aminometil)amina (tren), tripropilentetraamina (3,3,3-tet);
- pentadentaţi: tetraetilenpentaamina (tetren).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

După numărul legăturilor metal - azot, aminele complexe pot fi împărţite în: hexa-, penta-, tetra-, tri-, di- respectiv monoamine.

Cu excepţia hexaaminelor, în celelalte cazuri numărul de coordinaţie caracteristic ionului metalic este realizat prin coordinarea altor liganzi, dintre care cel mai frecvent molecule de apă (acvoamine) sau grupări acide (acidoamine).

Atomul de azot din molecula liganzilor menţionaţi se caracterizează printr-o capacitate σ donoare mare, ordinea în care creşte acest parametru pentru diverşi atomi donori fiind: X (halogen), O, S, N, O.

Numărul şi tăria legăturilor metal- azot care se formează într-un sistem dat, depinde de o serie de factori, dintre care:

- natura ionului metalic;
- natura ligandului;
- parametrii de reacţie.

Natura ionului metalic influenţează prin structura electronică a subnivelului d, starea de oxidare, cât şi prin raza ionică a acestuia.

Natura ligandului influenţează prin gradul de interacţie σ, stereochimia şi stabilitatea sa.

Cele mai numeroase combinaţii complexe din această categorie sunt acelea care conţin ca ligand amoniacul - amoniacaţii.

Majoritatea ionilor metalelor tranziţionale formează amoniacaţi, cei mai stabili fiind cei ai cobaltului (III) şi ai platinei (II şi IV).

Combinaţiile complexe care fac parte din clasa aminelor, în care amina este singurul ligand, pot aparţine următoarelor tipuri generale:

- hexaamine: $[M^{n+}A_6]X_n$, respectiv $[M^{n+}(AA)_3]X_n$ unde: A - amină monodentată (amoniac); (AA) - amină bidentată (en); X - anion monovalent iar M - ionul metalic tranziţional care poate fi: M(IV) = Pt, Pd; M(III) = Co, Cr, Rh, Ir; M(II) = Fe, Co, Ni.

- tetraamine: $[M^{n+}A_4]X_n$ sau $[M^{n+}(AA)_2]X_n$ unde M(III) = Fe; M(II) = Cu, Zn, Cd, Pt, Pd.

- diamine $[MA_2]X$ unde M(I) = Cu, Ag, Au.

Combinaţiile complexe, care pe lângă amină conţin în sfera de coordinare şi un ligand anionic, se numesc acidoamine. Ele aparţin următoarelor tipuri generale:

- acidopentaamine: $[M^{n+}A_5X]X_{n-1}$ unde M(IV) = Pt şi M(III) = Cr, Co, Rh, Ir, Ru.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- diacidotetraamine: $[M^{n+}A_4X_2]X_{n-2}$ respectiv $[M^{n+}(AA)_2X_2]X_{n-2}$ unde M(IV) = Pt şi M(III) = Cr, Co, Rh, Ir, Ru.

- triacidotriamine: $[M^{n+}A_3X_3]X_{n-3}$ unde M(IV) = Pt şi M(III) = Cr, Co, Ir.

- tetraacidodiamine: $[M^{n+}A_2X_4]X_{n-4}$ respectiv $[M^{n+}(AA)X_4]X_{n-4}$ unde M(IV) = Pt şi M(III) = Cr, Co.

- pentaacidomonoamine: $M'[M^{n+}AX_5]$ unde M(IV) = Pt şi M' este un cation monovalent.

Combinaţiile complexe care conţin în sfera de coordinare şi molecule de apă în afară de ligandul amină, se numesc acvoamine şi se obţin de obicei în mediu apos. Mai frecvent se formează acvopentaamine $[M^{n+}A_5OH_2]X_n$ şi acvotetraamine $[M^{n+}A_4(OH_2)_2]X_n$ respectiv $[M^{n+}(AA)_2(OH_2)_2]X_n$.

În cele ce urmează vor fi descrise metodele de obţinere ale câtorva combinaţii complexe din categoriile menţionate.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR COMBINAŢII COMPLEXE DE TIP $[M(NH_3)_6]^{n+}$

Generalităţi

Amoniacul, practic cel mai uzual ligand monodentat cu atom donor azot, formează numai legături σ cu ionii metalici, ale căror energii se extind pe un domeniu considerabil, de la foarte slabe cu cationii metalelor alcaline şi alcalino-pământoase la foarte puternice cu ionii Co(III) şi Ru(III).

În soluţie apoasă amoniacul, ca şi cele mai multe amine are un caracter bazic existând în general o competiţie pentru coordinarea la ionul metalic între perechea de electroni localizată pe atomul de oxigen (OH^- sau H_2O) şi perechea de electroni localizată pe atomul de azot. Această competiţie poate fi evitată într-o oarecare măsură prin utilizarea sistemelor neapoase sau a aminelor libere ca solvent.

Numărul de coordinaţie maxim şase este adesea realizat în aminele complexe ale metalelor tranziţionale când ruta sintetică prevede utilizarea unui exces de ligand fie în stare gazoasă, soluţie apoasă sau lichid anhidru. În cazul ligandului amoniac pe lângă folosirea acestuia în exces mai este necesară prezenţa catalizatorilor pentru formarea unor specii cum sunt $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ sau $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$.

3.1. HEXAAMINE DE Co(III) $[Co(NH_3)_6]X_3$

Principiul metodei de sinteză

Sărurile hexaaminei de Co(III), $[Co(NH_3)_6]X_3$ (X = Cl, Br, I, NO_3), se pot obţine prin reacţia directă dintre sărurile de Co(II) şi amoniac în prezenţa unui oxidant. Drept oxidant al cobaltului se poate folosi aerul atmosferic, H_2O_2, o soluţie de iod, $KMnO_4$, PbO_2 sau $NaClO_2$ (cloritul de sodiu a fost introdus ca oxidant în sinteza combinaţiilor complexe ale cobaltului (III) în laboratorul de chimie anorganică al Facultăţii de Chimie).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În sinteza acestor combinaţii este preferată metoda care foloseşte apa oxigenată ca agent oxidant, deoarece excesul de reactiv se poate îndepărta uşor din sistem prin încălzire pe baie de apă şi în plus nu se obţin produşi de reducere nedoriţi.

Transformarea ionului acidopentaamină al Co(III), care se formează iniţial, în hexaamină se realizează prin încălzire cu exces de soluţie amoniacală. În variantele care folosesc alţi agenţi oxidanţi decât aerul, reacţia are loc în prezenţa unui catalizator, cum este cărbunele activ sau ionul diaminoargentic. Bjerum a arătat că rolul cărbunelui activ este de a elimina reacţiile secundare, în special cele care conduc la formarea de acidopentaamine $[Co(NH_3)_5X]X_2$ şi acvopentaamine $[Co(NH_3)_5OH_2]X_3$.

Reacţii chimice

Sinteza combinaţiilor complexe $[Co(NH_3)_6]X_3$ (X = Cl, Br, I, NO_3) se poate realiza prin oxidarea Co(II) cu apă oxigenată în prezenţa unui amestec tampon format din halogenură de amoniu şi soluţie concentrată de amoniac, utilizând drept catalizator cărbune activ. Ecuaţia globală a proceselor chimice care au loc este următoarea:

$$2CoX_2 + 16NH_3 + 4H_2O + H_2O_2 \rightarrow 2[Co(NH_3)_6](OH)_3 + 4NH_4X$$

Prin neutralizare cu acidul HX diluat se obţine sarea hexaaminei de cobalt (III):

$$[Co(NH_3)_6](OH)_3 + 3HX \rightarrow [Co(NH_3)_6]X_3 + 3H_2O$$

3.1.1. Clorura hexaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

Materiale şi reactivi

Materiale	*Reactivi*
2 pahare Berzelius 250 ml	clorură de cobalt(II) $CoCl_2.6H_2O$
1 pahar Erlenmeyer 250 ml	clorură de amoniu NH_4Cl
pâlnie filtrare	soluţie de amoniac 25%
cilindru gradat 10 ml	soluţie de apă oxigenată 30%
pipetă	soluţie de acid clorhidric 2N
baghete sticlă	cărbune activ
cristalizor	alcool etilic
baie de apă	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pâlnie Büchner şi trompă de vid
termometru 0 - 100°C
hârtie de filtru
hârtie de pH

Mod de lucru

La soluţia obţinută prin dizolvarea a 2,5 g $CoCl_2.6H_2O$ în cantitatea minimă de apă se adaugă o soluţie tampon, obţinută prin dizolvarea a 1,5 g NH_4Cl în 10 ml soluţie de amoniac 25%. Peste amestecul de reacţie se adaugă 0,5 g cărbune activ fin divizat.

Masa de reacţie de culoare brună se răceşte la ghiaţă şi se tratează cu 2 ml perhidrol (în picătură) menţinându-se în continuare la rece aproximativ 15 minute pentru definitivarea oxidării (timp în care se separă o substanţă de culoare brun închis). Excesul de perhidrol se elimină prin încălzire pe baie de apă pînă când nu se mai degajă bule de oxigen. Amestecul de reacţie se răceşte la temperatura camerei şi se neutralizează cu acid clorhidric diluat. Este necesar un control riguros al pH-ului mediului de reacţie pentru a evita formarea cloropentaaminei, conform ecuaţiei reacţiei chimice:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightleftarrows [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + NH_3$$

În mediu acid echilibrul reacţiei se deplasează spre dreapta.

După răcire, substanţa depusă se filtrează pe o pâlnie obişnuită, folosind hârtie de filtru cu pori mici. Pe filtru rămâne hexaamină impurificată cu cărbune iar în filtrat trec produşii secundari ai reacţiei (în special compuşi polinucleari ai Co(III) care se colectează în sticla cu resturi de cobalt).

Pentru separarea hexaaminei de cărbune, se tratează reziduul rămas pe pâlnie cu 5 ml apă fierbinte. Spălarea se repetă de câteva ori cu cantităţi mici de apă (1 ml) până la un volum total al soluţiei de maxim 10 ml. Soluţia obţinută se răceşte la ghiaţă până cristalizează hexaamina în toată masa. Se filtrează pe pâlnie Büchner şi se spală cu alcool etilic.

Observaţie! Nu este recomandată concentrarea la cald a soluţiei apoase de hexaamină de cobalt, deoarece în aceste condiţii au loc reacţii secundare cu formare de aducţi dinucleari cu dioxigen.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Purificarea $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

Hexaamina astfel obținută este impurificată în special cu pentaamină care se poate îndepărta prin recristalizare. Recristalizarea hexaaminei se face din apă.

În acest scop se dizolvă 1 g de compus în 20 ml apă fierbinte (80°C) iar soluția caldă se filtrează pentru a separa hexaamina de reziduurile insolubile. Filtratul se răcește iar cristalele de hexaamină, de culoare galben - orange se filtrează la vid, se spală cu alcool și se usucă în aer.

Caracterizarea $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

Combinația complexă $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ și anioni clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de 432 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Prezența anionilor clorură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de $AgNO_3$ când precipită la rece AgCl.

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[Ar]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[Co(III)N_6]$.

Așa cum se știe numai ligandul F^- stabilizează Co(III) într-o configurație tip spin maxim, în $[CoF_6]^{3-}$, toți ceilalți liganzi determinând adoptarea configurației tip spin minim t_{2g}^6 a Co(III) în câmp octaedric.

Prin urmare hexaamina este o specie octaedrică a Co(III) fiind caracterizată prin termenul fundamental $^1A_{1g}$. Teoretic, momentul magnetic μ_{ef} (300°C) ar trebui să fie zero; experimental, acesta are valoarea de aproximativ 0,4 MB datorită cuplării spin - orbită.

Spectrul electronic. Pentru această configurație, teoria prevede două tranziții d - d permise de spin dar interzise Laporte (octaedrul având centru de simetrie) de la termenul fundamental $^1A_{1g}$ la termenii excitați $^1T_{1g}$ și $^1T_{2g}$:

$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$ (ν_1) 21,20 kK
$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$ (ν_2) 29,55 kK

În plus, se mai poate observa o bandă de intensitate slabă la 13,0 kK atribuită tranziției interzise de spin $^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Energiile acestor tranziţii sunt date de relaţii semiempirice funcţie de parametrul de scindare 10Dq şi parametrii Racach B şi C:

$$E[^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}] = 10Dq - C + 86B^2/10Dq$$

$$E[^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}] = 10Dq + 16B - C + 2B^2/10Dq$$

$$E[^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}] = 10Dq - 3C + 50B^2/10Dq$$

Este necesar să se observe trei tranziţii pentru a calcula valorile parametrilor 10Dq, B şi C. Dacă se observă numai cele două benzi permise de spin se calculează în mod obişnuit numai 10Dq şi B presupunând că C = 4B.

În figura 1 se prezintă spectrul electronic al clorurii hexaaminei de cobalt(III) înregistrat cu tehnica reflexiei difuze, în domeniul 300 - 700 nm.

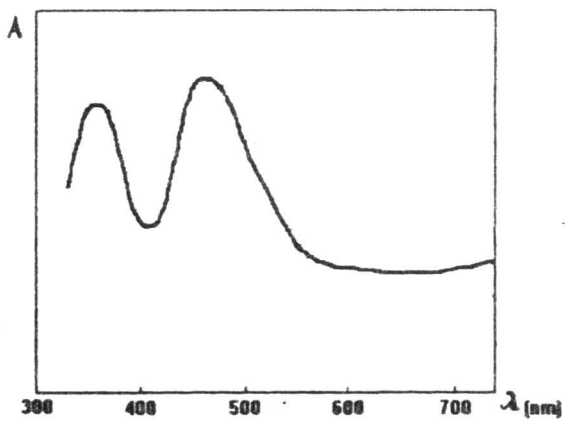


Fig. 1. Spectrul electronic al $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

Spectrul IR. Având în vedere că spectrele IR ale combinaţiilor complexe oferă informaţii asupra naturii liganzilor şi atomilor donori, spectrul IR al clorurii hexaaminei de Co(III) a fost interpretat în scopul atribuirii benzilor de absorbţie diferitelor moduri de vibraţie ale moleculei de amoniac şi vibraţiei de întindere a legăturii Co - N.

În tabelul 1 se prezintă atribuirile benzilor de absorbţie din spectrele IR ale $[Co(NH_3)_6]X_3$ (X = Cl, Br, I).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 1. Spectre IR (cm^{-1})

Compusul	$\nu(NH_3)$	$\delta_d(NH_3)$	$\delta_s(NH_3)$	$\rho_r(NH_3)$	ν(Co-N)
NH_3	3414	1628	950	-	-
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	3070	1603	1325	818	493
$[Co(NH_3)_6]Br_3$	3120	1578	1318	797	502
$[Co(NH_3)_6]I_3$	3150	1590	1323	792	513

Prin compararea energiei diferitelor moduri de vibraţie ale moleculei de amoniac în stare liberă şi coordinată se constată deplasări spre numere de undă mai mici ale vibraţiilor de întindere $\nu(NH_3)$ şi de deformare $\delta_d(NH_3)$; în urma stabilirii legăturilor Co - N, energiile legăturilor N - H se micşorează.

În spectrele celor trei combinaţii complexe apare la numere de undă mici o bandă nouă, atribuită vibraţiei de valenţă a legăturii Co - N (aproximativ 500 cm^{-1}) .

3.1.2. Bromura hexaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_6]Br_3$

Materiale şi reactivi

Materiale

2 pahare Berzelius 250 ml
1 pahar Erlenmeyer 250 ml
pâlnie filtrare
cilindru gradat 10 ml
pipetă
baghete sticlă
cristalizor
baie de apă
pâlnie Büchner şi trompă de vid
termometru 0 - 100°C
hârtie de filtru
hârtie de pH

Reactivi

carbonat de cobalt(II) $CoCO_3$
cărbune activ
soluţie de amoniac 25%
soluţie de apă oxigenată 30%
soluţie de acid bromhidric 45%

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

Bromura hexaaminei de Co(III) se prepară în acelaşi mod ca şi derivatul clorură. În lipsa bromurii de cobalt se poate folosi carbonatul de cobalt, care prin tratare cu acid bromhidric formează bromura chiar în mediul de reacţie.

Se tratează 2,4 g carbonat de cobalt solid cu 10 ml HBr 45%.

După încetarea efervescenţei, se adaugă 0,2 g cărbune activ şi 12 ml soluţie concentrată de amoniac.

Amestecul astfel obţinut se răceşte la ghiaţă şi se adaugă treptat 2 ml perhidrol, menţinându-se în continuare la rece 15 minute. Pentru eliminarea excesului de perhidrol acesta se încălzeşte pe baie de apă. După răcire, amestecul de hexaamină şi cărbune se filtrează şi se spală cu foarte puţină apă rece pentru eliminarea compuşilor polinucleari.

Reziduul rămas pe filtrul cu pori mici se spală cu apă caldă acidulată cu puţin HBr, până când filtratul trece slab colorat. Soluţia conţinând bromura hexaaminei de Co(III) se încălzeşte pe baie de apă şi se adaugă HBr. Prin răcirea soluţiei la ghiaţă apar cristale de culoare galben-închis în toată masa. Acestea se filtrează şi se spală cu puţină apă răcită la gheaţă.

Purificarea $[Co(NH_3)_6]Br_3$

Se recristalizează din apă asemănător clorurii hexaaminei. Se usucă în etuvă la 100°C.

Caracterizarea $[Co(NH_3)_6]Br_3$

Combinaţia complexă $[Co(NH_3)_6]Br_3$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluţie apoasă în cationul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ şi anioni bromură. Prezenţa anionilor bromură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidenţă prin adăugare de $AgNO_3$ când precipită la rece AgBr.

Această combinaţie conţine ionul de Co(III) cu configuraţia $[Ar]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[Co(III)N_6]$.

Spectrul electronic al derivatului bromură se interpretează la fel cu cel al derivatului clorură deoarece conţine acelaşi cromofor $[Co(III)N_6]$.

Spectrul IR a fost comentat anterior.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1.3. Iodura hexaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_6]I_3$

Materiale şi reactivi

Materiale	*Reactivi*
2 pahare Berzelius 250 ml	carbonat de cobalt(II) $CoCO_3$
1 pahar Erlenmeyer 250 ml	iodură de amoniu NH_4I
pâlnie filtrare	soluţie de amoniac 25%
cilindru gradat 10 ml	soluţie de apă oxigenată 30%
pipetă	soluţie de acid iodhidric conc.
baghete sticlă	cărbune activ
cristalizor	clorura hexaaminei de Co(III)
baie de apă	iodură de potasiu/sodiu KI/NaI
pâlnie Büchner şi trompă de vid	alcool etilic
termometru 0 - 100°C	
hârtie de filtru	
hârtie de pH	

Mod de lucru

Iodura hexaaminei de Co(III) poate fi obţinută prin două metode:

- reacţia directă dintre o sare de Co(II) (tratată cu HI) şi amoniac, folosind ca oxidant perhidrolul (metoda 1):

- reacţia de dublu schimb dintre clorura hexaaminei de Co(III) şi iodură de potasiu (metoda 2). Această metodă se bazează pe diferenţa de solubilitate dintre clorura hexaaminei şi respectiv iodura hexaaminei. În comparaţie cu prima metodă aceasta este rapidă, comodă şi eficientă dar se poate utiliza numai dacă există la dispoziţie clorura hexaaminei de Co(III).

Metoda 1. Se tratează 2,75 g $CoCO_3$ cu o soluţie concentrată de HI, adăugată treptat, până când încetează efervescenţa. Se încălzeşte uşor amestecul de reacţie pentru a îndepărta dioxidul de carbon format. Se adaugă apoi 12 ml soluţie de amoniac 25% conţinând 10 g NH_4I şi 0,5 g cărbune activ fin mojarat.

Soluţia se răceşte la ghiaţă şi se adaugă în porţiuni mici 2 ml perhidrol. După ce soluţia a stat câteva minute la rece, se elimină excesul de perhidrol prin încălzire pe baie de apă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Soluția caldă se neutralizează apoi cu HI diluat, controlând cu grijă pH-ul. Prin răcirea amestecului de reacție astfel obținut se depune iodura hexaaminei de Co(III) impurificată cu cărbune activ.

Se filtrează pe hârtie cu pori mici, pe filtru rămânând hexaamina impurificată. Pentru extragerea acesteia se spală pe filtru cu apă caldă până când filtratul trece incolor.

Filtratul se încălzește pe baie de apă și se adaugă cu picătura HI conc., până în momentul în care începe separarea hexaaminei (soluția se tulbură).

Prin răcire la ghiață, hexaamina cristalizează în masă. Se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu alcool etilic. Se prezintă sub formă de cristale galben-maronii.

Metoda 2. Se dizolvă 2 g $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ în cantitatea minimă de apă (la 20°C). Se filtrează în cazul în care soluția nu este limpede. La aceasta se adaugă la rece o soluție de iodură alcalină (5 g KI sau 4 g NaI dizolvate în 40 ml apă).

Amestecul se încălzește pe baie de apă pentru a dizolva cristalele de iodură a hexaaminei care s-au depus (dacă dizolvarea nu este totală se mai adaugă apă).

Se filtrează la cald iar din filtratul galben-maroniu se separă prin răcire cristalele aciculare de iodură a hexaaminei care se filtrează la vid și se spală de câteva ori cu apă rece și final cu alcool etilic.

Purificarea $[Co(NH_3)_6]I_3$

Iodura hexaaminei de cobalt se purifică prin recristalizare din apă.

Caracterizarea $[Co(NH_3)_6]I_3$

Combinația complexă $[Co(NH_3)_6]I_3$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ și anioni iodură. Prezența anionilor iodură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de $AgNO_3$ când precipită la rece AgI.

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[Ar]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[Co(III)N_6]$.

Spectrul electronic al derivatului iodură se interpretează la fel cu cel al derivatului clorură deoarece conține același cromofor $[Co(III)N_6]$.

Spectrul IR a fost comentat anterior.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.1.4. Azotatul hexaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$

Materiale şi reactivi

Materiale	*Reactivi*
2 pahare Berzelius 250 ml	azotat de cobalt(II) $Co(NO_3)_2.6H_2O$
1 pahar Erlenmeyer 250 ml	azotat de amoniu NH_4NO_3
pâlnie filtrare	soluţie de amoniac 25%
cilindru gradat 10 ml	soluţie de apă oxigenată 30%
pipetă	soluţie de acid azotic 2 N
baghete sticlă	cărbune activ
cristalizor	clorura hexaaminei de Co(III)
baie de apă	alcool etilic
pâlnie Büchner şi trompă de vid	soluţie de $AgNO_3$ 2%
termometru 0 - 100°C	
hârtie de filtru	
hârtie de pH	

Mod de lucru

Azotatul hexaaminei de Co(III) poate fi obţinut prin două metode:

- reacţia directă dintre azotatul de Co(II) şi amoniac, folosind ca oxidant perhidrolul (metoda 1);

- reacţia de dublu schimb dintre clorura hexaaminei de Co(III) şi acid azotic diluat (metoda 2). Această metodă se bazează pe diferenţa de solubilitate dintre clorura hexaaminei şi respectiv azotatul hexaaminei. În comparaţie cu prima metodă aceasta este rapidă, comodă şi eficientă dar se poate utiliza numai dacă avem la dispoziţie clorura hexaaminei de Co(III).

Metoda 1. La soluţia obţinută prin dizolvarea a 2,7 g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ în cantitatea minimă de apă, se adaugă o soluţie tampon obţinută prin dizolvarea a 2,2 g NH_4NO_3 în 5 ml soluţie de amoniac 25%. Se adaugă 0,2 g cărbune activ fin mojarat.

Amestecul de reacţie se răceşte la ghiaţă şi se adaugă în porţiuni mici 2 ml perhidrol. După ce soluţia a stat câteva minute la rece, se elimină excesul de perhidrol prin încălzire pe baie de apă.

Soluţia caldă se neutralizează apoi cu HNO_3 diluat, controlând cu grijă pH-ul. Se răceşte amestecul de reacţie astfel obţinut, când se depune azotatul hexaaminei de Co(III) impurificat cu cărbune activ

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se filtrează pe hârtie cu pori mici, pe filtru rămânând hexaamina impurificată. Pentru separarea hexaaminei de cărbune, reziduul de pe filtru se spală cu cantităţi mici de apă caldă acidulată cu acic azotic până când se dizolvă complet hexaamina (filtratul trece incolor).

Soluţia conţinând hexaamina se încălzeşte pe baie de apă şi se tratează cu acid azotic diluat până în momentul în care începe cristalizarea acesteia.

Prin răcire la ghiaţă, hexaamina cristalizează în toată masa. Se filtrează pe pâlnie Büchner şi se spală cu alcool etilic obţinându-se în final un precipitat cristalin de culoare galbenă.

Metoda 2. Soluţia concentrată obţinută prin dizolvarea a 2 g $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ în cantitatea minimă de apă (la 20°C) se încălzeşte pe baie de apă la 70-80°C şi se tratează cu acid azotic diluat în picătură până la apariţia primelor cristale.

Amestecul de reacţie astfel obţinut se răceşte la ghiaţă şi astfel cristalizează în toată masa azotatul hexaaminei de cobalt (III).

Se filtrează pe pâlnie Büchner şi se spală cu acid azotic diluat până la îndepărtarea ionilor clorură (reacţie negativă cu azotat de argint).

Final, se spală cu alcool etilic 96% pentru îndepărtarea HNO_3 şi uscarea precipitatului.

Purificarea $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$

Azotatul hexaaminei de cobalt se purifică prin recristalizare din apă.

Caracterizarea $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$

Combinaţia complexă $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluţie apoasă în cationul complex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ şi anioni azotat.

Această combinaţie conţine ionul de Co(III) cu configuraţia $[Ar]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[Co(III)N_6]$.

Spectrul electronic al derivatului azotat se interpretează la fel cu cel al derivatului clorură deoarece conţine acelaşi cromofor $[Co(III)N_6]$.

Spectrul IR conţine benzile de absorbţie atribuite modurilor de vibraţie ale moleculei de amoniac şi legăturii Co - N. În plus, apar benzile de absorbţie caracteristice anionului azotat necoordinat la 1350 cm^{-1} (ν_3) şi la 815 cm^{-1} (ν_2).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.2. CLORURA HEXAAMINEI DE Ni(II) $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

Principiul metodei de sinteză

Clorura hexaaminei de Ni(II) se obţine prin reacţia directă dintre clorura de nichel şi amoniac.

La soluţia obţinută prin dizolvarea unei cantităţi de clorură de nichel ($NiCl_2.6H_2O$) în cantitatea minimă de apă se adaugă o soluţie concentrată de amoniac până la dizolvarea precipitatului format iniţial ($Ni(OH)_2$ şi eventual alte impurităţi). În cazul în care soluţia nu devine limpede, se filtrează.

Se trece apoi prin soluţie un curent de aer timp de 30 - 40 minute, pentru a oxida impurităţile de cobalt. Cea mai simplă instalaţie care se poate utiliza în acest scop este formată dintr-un balon (rotund sau conic) astupat cu un dop prin care intră două tuburi de sticlă. Tubul mai scurt se leagă la o trompă de vid iar celălalt intră în masa de lichid, permiţând barbotarea aerului prin soluţie.

La soluţia obţinută după filtrare se adaugă o soluţie tampon care conţine volume egale de soluţie concentrată de amoniac şi de clorură de amoniu. Pentru precipitarea completă a hexaaminei de Ni(II) la fiecare 4g de $NiCl_2.6H_2O$ se adaugă 10 ml soluţie tampon.

Reacţii chimice

Clorura de nichel reacţionează cu amoniacul în prezenţă de clorură de amoniu, la rece, conducând la formarea hexaaminei de Ni(II) conform ecuaţiei reacţiei chimice:

$$NiCl_2 + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]Cl_2$$

Materiale şi reactivi

Materiale	*Reactivi*
2 pahare Berzelius 250 ml	clorură de nichel(II) $NiCl_2.6H_2O$
cilindru gradat 10 ml	soluţie de amoniac 25%
baghete sticlă	clorură de amoniu NH_4Cl
pâlnie Büchner şi trompă de vid	alcool etilic 96%

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

La o soluție obținută prin dizolvarea a 1 g clorură de nichel(II) se adaugă o soluție tampon obținută prin dizolvarea a 3 g clorură de amoniu în 15 ml soluție de amoniac 25%. Precipitatul depus, de culoare violet deschis, se filtrează pe pâlnie Büchner și se spală cu o soluție care conține alcool etilic și amoniac 25% în proporție de 1 : 1 iar final cu alcool etilic 96%.

Observație! Deoarece hexaamina de nichel(II) se descompune ușor prin încălzire, uscarea trebuie să se facă cu precauție la o temperatură care să nu depășească 40°C. Se păstrează în vase parafinate.

Caracterizarea $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

Combinația complexă $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ este un compus de tip electrolit 1 : 2 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ și anioni clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de ~ 250 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Prezența anionilor clorură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de $AgNO_3$ când precipită la rece AgCl.

Această combinație conține ionul de Ni(II) cu configurația $[Ar]3d^8$ în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[Ni(II)N_6]$. Configurația Ni(II) în câmp octaedric este $t_{2g}^6e_g^2$, prin urmare hexaamina este o specie paramagnetică având un moment magnetic de ~ 3,2 MB. Termenul fundamental fiind $^3A_{2g}$ nu apare contribuție orbitală la valoarea momentului magnetic, în schimb apare contribuția cuplării spin - orbită λ la valoarea lui g: $g = 2(1 - 4\lambda/\Delta)$ și implicit al lui μ_{ef}

Spectrul electronic. Pentru această configurație, teoria prevede trei tranziții d - d permise de spin dar interzise Laporte (octaedrul având centru de simetrie) de la termenul fundamental $^3A_{2g}$ la termenii excitați $^3T_{2g}$, $^3T_{1g}(F)$ și $^3T_{1g}(P)$:

$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$	(ν_1)	10,75 kK
$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	(ν_2)	17,50 kK
$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$	(ν_3)	28,20 kK

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Energiile acestor tranziţii sunt date de relaţii semiempirice funcţie de parametrul de scindare 10Dq şi parametrul Racach:

$$E[^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}] = 10Dq$$

$$E[^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)] = 1/2(15B + 30Dq) - 1/2[(15B - 10Dq)^2 + 12B.10Dq]^{1/2}$$

$$E[^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)] = 1/2(15B + 30Dq) + 1/2[(15B - 10Dq)^2 + 12B.10Dq]^{1/2}$$

Este necesar să se observe cel puţin două tranziţii pentru a putea calcula valorile parametrilor 10Dq şi B. Pentru această combinaţie complexă valoarea parametrului de scindare 10Dq este de 10,75 kK iar parametrul Racach B este 0,89 kK.

Fiind cunoscută valoarea parametrului de repulsie interelectronică pentru ionul liber B_0 de 1,041 kK se ajunge la o valoare a parametrului nefelauxetic $\beta = B/B_0$ de 0,86 pentru hexaamina de nichel. Valoarea apropiată de unitate a lui β sugerează o interacţie predominant ionică a Ni(II) cu atomii de azot din amoniac, aceasta fiind în concordanţă cu poziţia amoniacului în seria nefelauxetică.

În figura 2 se prezintă spectrul electronic al clorurii hexaaminei de nichel(II) înregistrat cu tehnica reflexiei difuze, în domeniul 300 - 1100 nm.

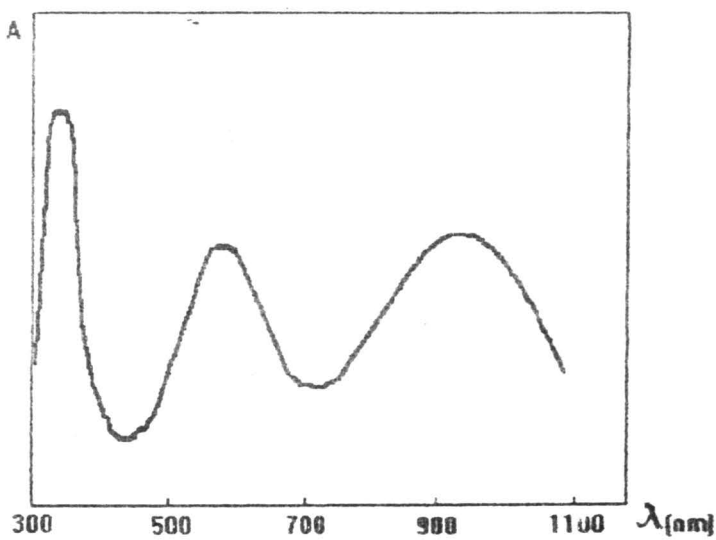


Fig. 2. Spectrul electronic al $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Spectrul IR. În spectrul IR al clorurii hexaaminei de Ni(II) au fost puse în evidență benzi de absorbție caracteristice diferitelor moduri de vibrație ale moleculei de amoniac coordinate și vibrației de întindere a legăturii Ni - N.

În tabelul 2 se prezintă atribuirile benzilor de absorbție din spectrul IR al $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ comparativ cu cele ale moleculei de amoniac necoordinate.

Tabelul 2. Spectre IR (cm^{-1})

Compusul	$\nu(NH_3)$	$\delta_d(NH_3)$	$\delta_s(NH_3)$	$\rho_r(NH_3)$	ν(Ni-N)
NH_3	3414	1628	950	-	-
$[Ni(NH_3)_6]Cl_2$	3070	1603	1325	818	410

Se poate observa cu ușurință deplasarea benzilor de absorbție proprii moleculei de amoniac în urma coordinării la ionul de Ni(II), modurile de vibrație fiind alterate în urma interacției noi stabilite cu ionul metalic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR COMBINAŢII COMPLEXE CU ETILENDIAMINĂ

Generalităţi

Etilendiamina (1,2-diaminoetanul) se cunoaşte atât în formă anhidră cât şi într-o formă monohidratată. Ambele forme sunt lichide care fumegă în aer la temperatura camerei.

Ligandul liber şi sărurile sale pot adopta două configuraţii, ***trans*** şi ***gauche*** (***cis***), între care există o diferenţă de energie de 4 $kJ.mol^{-1}$.

Etilendiamina funcţionează în cele mai multe cazuri ca ligand bidentat formând cicluri chelate de 5 atomi; cu toate acestea, se cunosc şi combinaţii complexe în care aceasta se întâlneşte ca ligand monodentat sau în punte.

Combinaţiile complexe în care etilendiamina funcţionează ca ligand de tip chelat au reprezentat majoritatea exemplelor pe care s-au bazat teoria coordinaţiei a lui Werner şi celelalte teorii ale legăturii chimice în combinaţiile complexe. Combinaţiile complexe ale acestui ligand cu Co(III) au fost studiate de Alfred Werner iar dedublarea în enantiomeri a izomerului *cis*-$[Coen_2ClNH_3]^{2+}$ a fost factorul cel mai important în stabilirea stereochimiei octaedrice a combinaţiilor cu număr de coordinaţie şase.

Etilendiamina este un ligand σ donor foarte bun, creând în general un câmp puternic. Se cunosc combinaţii complexe conţinând una, două sau maximum trei molecule din acest ligand. Datorită unor efecte energetice suplimentare care însoţesc formarea combinaţiilor complexe cu liganzi polidentaţi (efectul de chelare), stabilitatea compuşilor formaţi în cazul etilendiaminei este mai mare decât aceea a combinaţiilor asemănătoare conţinând amoniac. Acest lucru explică de asemenea faptul că astfel de combinaţii se obţin relativ uşor prin reacţia directă între o sare a metalului şi ligand.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Câteva tipuri generale de combinații complexe cu etilendiamină sunt următoarele:

- $[Men_3]^{a+}$ unde M(III) = Co, Cr, Rh, Ru
  M(II) = Ni, Zn, Ru, Cu
- $[Men_2]^{2+}$ unde M(II) = Ni, Cu, Pd, Pt
- $[Men_2X_2]^{a+}$ unde M(III) = Co, Cr
  M(II) = Ni, Pt

Combinațiile care se încadrează în primul tip general precum și izomerii *cis* ai combinațiilor $[Men_2X_2]^{a+}$ prezintă izomerie optică datorită asimetriei moleculare și au fost dedublați în enantiomeri.

4.1. COMBINAȚII COMPLEXE DE TIP $[Men_3]X_3$

Din acest tip general de combinații complexe tris-(etilendiamină)-M(III) fac parte combinațiile: $[Coen_3]X_3$ (X = Cl, Br) și $[Cren_3]Cl_3$ a căror preparare și caracterizare va fi discutată în cele ce urmează.

4.1.1. Trihidratul clorurii de tris-(etilendiamină)-Co(III) $[Coen_3]Cl_3 .3H_2O$

Principiul metodei

Metoda se bazează pe reacția directă dintre clorura de cobalt (II) și etilendiamină în soluție apoasă acidulată cu acid clorhidric (raport molar 1 Co : 3 en) în prezența apei oxigenate ca oxidant al Co(II) la Co(III).

Reacții chimice

Ecuația reacției globale de obținere a clorurii de tris-(etilendiamină)-Co(III) este următoarea:

$$2CoCl_2 + 6en + H_2O_2 + 2HCl \rightarrow 2[Coen_3]Cl_3 + 2H_2O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Materiale şi reactivi

Materiale	*Reactivi*
1 pahar Berzelius 250 ml	clorură de cobalt(II) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$
1 pahar Erlenmeyer 250 ml	etilendiamină 100% (d = 0,899)
pâlnie filtrare	soluţie apă oxigenată 30%
cilindru gradat 10 ml	soluţii acid clorhidric 37% şi 20%
pipetă	alcool etilic 96%
baghete sticlă	
pâlnie Büchner şi trompă de vid	
cristalizor	
baie de apă	
hârtie de filtru	
termometru 0 - 100° C	

Mod de lucru

La soluţia obţinută prin dizolvarea a 2,4 g $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ în 7,5 ml apă se adaugă treptat o soluţie de etilendiamină 30% neutralizată cu HCl 20% (6,2 ml etilendiamină 30% se neutralizează cu 1,7 ml HCl 20%). Soluţia obţinută se răceşte la ghiaţă şi se oxidează apoi cu 2 ml perhidrol lăsând amestecul de reacţie în continuare la ghiaţă timp de 20 minute.

Excesul de perhidrol se elimină prin încălzirea soluţiei pe baie de apă. Soluţia se evaporă în continuare până ce volumul se reduce la 2 ml.

Amestecul de reacţie astfel obţinut se răceşte şi se adaugă treptat 3 ml alcool etilic conţinând 1,5 ml acid clorhidric concentrat, când se separă cristalele galbene ale cristalohidratului $[Coen_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$. Acestea se filtrează pe pâlnie Büchner şi se spală cu puţină apă şi apoi cu alcool etilic.

Observaţie! Se lucrează la nişe, etilendiamina fiind toxică.

Purificarea $[Coen_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$

Trihidratul clorurii de tris-(etilendiamină)-Co(III) se purifică prin recristalizare din apă.

Caracterizarea $[Coen_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$

Combinaţia complexă $[Coen_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluţie apoasă în cationul complex $[Coen_3]^{3+}$ şi anioni clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluţie apoasă este de ~420 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Prezența anionilor clorură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de $AgNO_3$ când precipită la rece AgCl.

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[Ar]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[Co(III)N_6]$.

Ionul metalic Co(III) este prezent în configurație tip spin minim t_{2g}^6, fiind caracterizată prin termenul fundamental $^1A_{1g}$. Teoretic, momentul magnetic μ_{ef} (300°C) ar trebui să fie zero; experimental, acesta are valoarea de aproximativ 0,4 MB datorită cuplării spin - orbită.

Spectrul electronic. Pentru această configurație, teoria prevede două tranziții d - d permise de spin dar interzise Laporte (octaedrul având centru de simetrie) de la termenul fundamental $^1A_{1g}$ la termenii excitați $^1T_{1g}$ și $^1T_{2g}$:

$$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} \quad (\nu_1) \qquad 21{,}55 \text{ kK}$$
$$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g} \quad (\nu_2) \qquad 29{,}60 \text{ kK}$$

În plus, se mai poate observa o bandă de intensitate slabă la 13,7 kK atribuită tranziției interzise de spin $^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$.

Energiile acestor tranziții sunt date de relații semiempirice funcție de parametrul de scindare 10Dq și parametrii Racach B și C:

$$E[^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}] = 10Dq - C + 86B^2/10Dq$$
$$E[^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}] = 10Dq + 16B - C + 2B^2/10Dq$$
$$E[^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}] = 10Dq - 3C + 50B^2/10Dq$$

Este necesar să se observe trei tranziții pentru a calcula valorile parametrilor 10Dq, B și C. Dacă se observă numai cele două benzi permise de spin se calculează în mod obișnuit numai 10Dq și B presupunând că C = 4B.

În figura 3 se prezintă spectrul electronic al $[Coen_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$ înregistrat cu tehnica reflexiei difuze, în domeniul 300 - 700 nm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

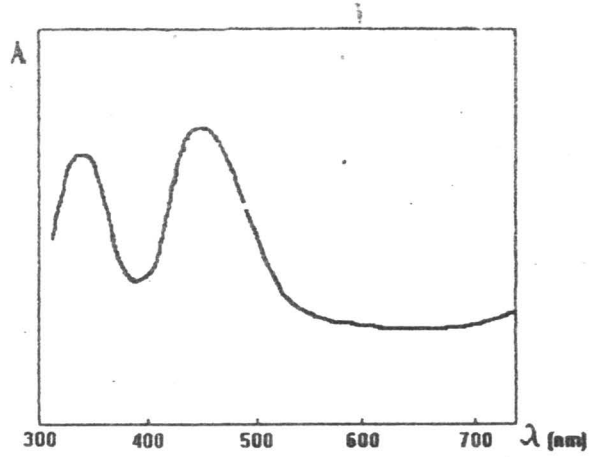


Fig. 3. Spectrul electronic al $[Coen_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$

Spectrul IR. Spectrul IR al acestei combinaţii complexe permite atribuirea următoarelor benzi de absorbţie: $\nu_{as}(NH_2)$ 3510, $\nu_s(NH_2)$ 3195, $\delta(NH_2)$ 1560, ν(C-N) 1277, $\gamma(NH_2)$ 782, $\rho(CH_2)_2$ 744 cm^{-1}. De asemenea se observă o bandă de absorbţie de intensitate redusă la 430 cm^{-1} care este atribuită vibraţiei de întindere a legăturii Co - N.

4.1.2. Trihidratul bromurii de tris-(etilendiamină)-Co(III) $[Coen_3]Br_3 \cdot 3H_2O$

Principiul metodei

Sinteza acestei combinaţii se poate efectua prin substituirea liganzilor monodentaţi NH_3 şi Cl^- din clorura cloropentaaminei de cobalt (III) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ cu etilendiamină şi tratarea produsului rezultat în urma acestei reacţii cu acid bromhidric. Înlocuirea liganzilor monodentaţi cu etilendiamina este favorizată de efectul de chelare, iar separarea derivatului bromură din amestecul de reacţie se realizează pe baza solubilităţii mai reduse a acestuia decât a derivatului clorură.

Reacţii chimice

Ecuaţiile reacţiilor chimice sunt următoarele:

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 3\ en \rightarrow [Coen_3]Cl_3 + 5NH_3$$

$$[Coen_3]Cl_3 + 3HBr \rightarrow [Coen_3]Br_3 + 3HCl$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Materiale şi reactivi

Materiale	*Reactivi*
1 pahar Berzelius 250 ml	$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$
1 pahar Erlenmeyer 250 ml	etilendiamină 100% (d = 0,899)
pâlnie filtrare	soluţie de acid bromhidric 45%
cilindru gradat 10 ml	alcool etilic 96%
balon de 100 ml	
refrigerent ascendent	
pipetă	
baghete sticlă	
pâlnie Büchner şi trompă de vid	
cristalizor	
baie de apă	
hârtie de filtru	
termometru 0 - 100° C	

Mod de lucru

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent se încălzeşte un amestec ce conţine $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ şi monohidrat de etilendiamină în raport molar 1 : 3.

Amestecul de reacţie se colorează treptat în galben ca urmare a formării $[Coen_3]^{3+}$. Când întreaga masă devine galbenă, ceea ce înseamnă că reacţia s-a terminat, combinaţia complexă se extrage cu apă. Impurităţile greu solubile se elimină prin filtrare iar soluţia astfel obţinută se tratează cu acid bromhidric concentrat, când bromura hexaaminei se separă sub forma unei mase abundente de culoare galbenă.

Purificarea $[Coen_3]Br_3 \cdot 3H_2O$

Trihidratul bromurii de tris-(etilendiamină)-Co(III) se recristalizează prin dizolvare în apă rece şi adăugare treptată de acid bromhidric concentrat.

Caracterizarea $[Coen_3]Br_3 \cdot 3H_2O$

Combinaţia complexă $[Coen_3]Br_3 \cdot 3H_2O$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluţie apoasă în cationul complex $[Coen_3]^{3+}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

şi anioni bromură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluţie apoasă este de ~ 440 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Prezenţa anionilor bromură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidenţă prin adăugare de $AgNO_3$ când precipită la rece AgBr.

Această combinaţie conţine ionul de Co(III) cu configuraţia $[Ar]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[Co(III)N_6]$.

Ionul metalic Co(III) este prezent în configuraţie tip spin minim t_{2g}^6, fiind caracterizată prin termenul fundamental $^1A_{1g}$. Teoretic, momentul magnetic μ_{ef} (300°C) ar trebui să fie zero; experimental, acesta are valoarea de aproximativ 0,4 MB datorită contribuţiei cuplării spin - orbită.

Spectrul electronic. Pentru această combinaţie complexă spectrul electronic conţine două benzi de absorbţie atribuite tranziţiilor d-d permise de spin pentru configuraţia electronică t_{2g}^6:

$$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} \quad (\nu_1)$$
$$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g} \quad (\nu_2)$$

Spectrul IR. Spectrul IR al acestei combinaţii complexe permite atribuirea aceloraşi benzi de absorbţie: $\nu_{as}(NH_2)$, $\nu_s(NH_2)$, $\delta(NH_2)$, ν(C-N), $\gamma(NH_2)$ şi $\rho(CH_2)_2$ ca în cazul derivatului clorură, la valori apropiate ale numerelor de undă. De asemenea, se observă o bandă de absorbţie de intensitate redusă la 425 cm^{-1} care este atribuită vibraţiei de întindere a legăturii Co - N.

4.1.3. Monohidratul clorurii de tris-(etilendiamină)-Cr(III) $[Cren_3]Cl_3 \cdot H_2O$

Principiul metodei

Sinteza se efectuează prin încălzirea pe baie de aer a unui amestec format din alaun de crom şi potasiu $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ şi etilendiamină 100% în absenţa urmelor de apă. Combinaţia formată astfel, $[Cren_3]_2(SO_4)_3$ se separă de produsul secundar $[Cr_4(OH)_6en_6](SO_4)_3$ prin extracţie cu apă fierbinte. Derivatul clorură se obţine prin tratarea soluţiei ce conţine $[Cren_3]_2(SO_4)_3$ cu un exces de NH_4Cl.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reacţii chimice

Combinaţia complexă $[Cren_3]_2(SO_4)_3$ rezultă ca produs principal impurificată cu cantităţi de $[Cr_4(OH)_6en_6](SO_4)_3$.

Reacţiile chimice sunt următoarele:

$$2KCr(SO_4)_2.12H_2O + 6\ en \rightarrow [Cren_3]_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24H_2O$$

$$4KCr(SO_4)_2.12H_2O + 9\ en \rightarrow [Cr_4(OH)_6en_6](SO_4)_3 + 2K_2SO_4 + 42H_2O + 3(H_2en)SO_4$$

Obţinerea derivatului clorură are loc prin înlocuirea ionului sulfat cu clorură, conform reacţiei:

$$[Cren_3]_2(SO_4)_3 + 6NH_4Cl \rightarrow 2[Cren_3]Cl_3 + 3(NH_4)_2SO_4$$

Materiale şi reactivi

Materiale	*Reactivi*
1 pahar Berzelius 100 ml	$KCr(SO_4)_2.12H_2O$
2 pahare Erlenmeyer 100 ml	etilendiamină 100% (d = 0,8955)
pâlnie filtrare	clorură de amoniu NH_4Cl
cilindru gradat 5 ml	alcool etilic 96%
refrigerent de aer	
baghete sticlă	
pâlnie Büchner şi trompă de vid	
cristalizor	
hârtie de filtru	
termometru 0 - 100° C	

Mod de lucru

Într-un balon prevăzut cu refrigerent ascendent sau într-o capsulă se încălzeşte pe flacără mică un amestec format din 2 g alaun de crom fin pulverizat într-un mojar de agat şi uscat la 100° C în etuvă şi 1,5 g etilendiamină 100%.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

După 2-3 ore se formează o masă galben-roşiatică. Se adaugă 3 ml apă caldă până când masa de reacţie capătă aspect de terci. În soluţie trece sulfatul hexaminei $[Cren_3]_2(SO_4)_3$ de culoare galbenă iar rezidiul greu solubil este format din compusul $[Cr_4(OH)_6en_6](SO_4)_3$. Masa de reacţie se filtrează pe pîlnie obişnuită şi se spală cu 1-2 ml apă caldă.

La soluţia conţinând hexaamină se adaugă NH_4Cl solidă când precipită clorura hexaaminei de crom (III) sub formă de pulbere cristalină. Se filtrează pe pâlnie Büchner şi se spală precipitatul cu alcool etilic 96%.

Purificarea $[Cren_3]Cl_3 .H_2O$

Monohidratul clorurii de tris-(etilendiamină)-Cr(III) se recristalizează din apă.

Caracterizarea $[Cren_3]Cl_3 .H_2O$

Combinaţia complexă $[Cren_3]Cl_3 .H_2O$ este un compus de tip electrolit 1 : 3 care disociază în soluţie apoasă în cationul complex $[Cren_3]^{3+}$ şi anioni clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluţie apoasă este de ~440 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Prezenţa anionilor clorură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidenţă prin adăugare de $AgNO_3$ când precipită la rece AgCl.

Această combinaţie conţine ionul de Cr(III) cu configuraţia $[Ar]3d^3$ în stereochimie octaedrică cu cromoforul $[Cr(III)N_6]$.

Ionul metalic Cr(III) având configuraţia t_{2g}^3, combinaţia $[Cren_3]Cl_3.H_2O$ este o specie octaedrică paramagnetică. Termenul fundamental fiind $^4A_{2g}$, momentul magnetic (3,6 MB) nu are componentă orbitală.

Spectrul electronic. Pentru combinaţiile complexe octaedrice ale Cr(III) teoria prevede trei tranziţii d - d permise de spin de la termenul fundamental $^4A_{2g}$ la termenii excitaţi $^4T_{2g}$, $^4T_{1g}(F)$ şi $^4T_{1g}(P)$; în cazul combinaţiei discutate energiile tranziţiilor ν_1 şi ν_2 sunt prezentate mai jos:

$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (ν_1) 21,85 kK

$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ (ν_2) 28,45 kK

$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (ν_3) (46,37 kK)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În mod frecvent, în spectrele combinaţiilor octaedrice ale cromului trivalent se observă numai două benzi de absorbţie, respectiv cele atribuite tranziţiilor ν_1 şi ν_2; banda corespunzătoare tranziţiei ν_3 poate fi observată şi atribuită cu exactitate numai când ligandul nu absoarbe în UV şi când nu apar benzi cu transfer de sarcină.

Deci banda de absorbţie cu energia cea mai înaltă datorată tranziţiei $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ (ν_3) apărând la numere de undă mai mari de 30 kK va fi acoperită dacă combinaţia complexă conţine liganzi care absorb în UV. Intensitatea acestei benzi de absorbţie este în general mai mică comparativ cu intensităţile celorlalte două benzi de absorbţie datorate tranziţiilor ν_1 şi ν_2, fiind în concordanţă cu formularea sa ca tranziţie simultană de doi electroni.

Energiile acestor trei tranziţii sunt date de relaţii semiempirice funcţie de parametrul de scindare 10Dq şi parametrul Racach:

$$E[^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}] = 10Dq$$

$$E[^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)] = 1/2(15B + 30Dq) - 1/2[(15B - 10Dq)^2 + 12B.10Dq]^{1/2}$$

$$E[^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(P)] = 1/2(15B + 30Dq) + 1/2[(15B - 10Dq)^2 + 12B.10Dq]^{1/2}$$

Pentru această combinaţie complexă valoarea parametrului de scindare 10Dq este de 21,85 kK iar parametrul Racach B este 0,615 kK.

Fiind cunoscută valoarea parametrului de repulsie interelectronică pentru ionul de Cr(III) liber (B_0 = 0,918 kK) se obţine pentru $[Cren_3]Cl_3$ o valoare a parametrului nefelauxetic $\beta = B/B_0$ de 0,67 .

Valoarea trecută în paranteză pentru energia tranziţiei ν_3 este calculată din valorile experimentale ale energiilor tranziţiilor ν_1 şi ν_2:

$$\nu_3 = 15B + 3\nu_1 - \nu_2$$

În figura 4 se prezintă spectrul electronic al $[Cren_3]Cl_3$ înregistrat cu tehnica reflexiei difuze, în domeniul 300 - 700 nm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Spectrul IR. În spectrul IR al clorurii de tris-(etilendiamină)-Cr(III) au fost atribuite benzile de absorbție datorate modurilor de vibrație ale etilendiaminei; energiile la care apar aceste benzi de absorbție sunt în general mai mici decât cele corespunzătoare etilendiaminei necoordinate.

În spectrul IR al combinației complexe apar cele două benzi de absorbție caracteristice vibrației de întindere antisimetrică și simetrică $\nu_{as}(NH_2)$, $\nu_s(NH_2)$ la 3460 și respectiv 3240 cm^{-1} precum și benzile datorate vibrațiilor $\delta(NH_2)$, ν(C-N), $\gamma(NH_2)$ și $\rho(CH_2)_2$ la 1590, 1020, 840 și respectiv 690 cm^{-1}. De asemenea banda de intensitate redusă de la 445 cm^{-1} se atribuie vibrației de întindere a legăturii Cr - N.

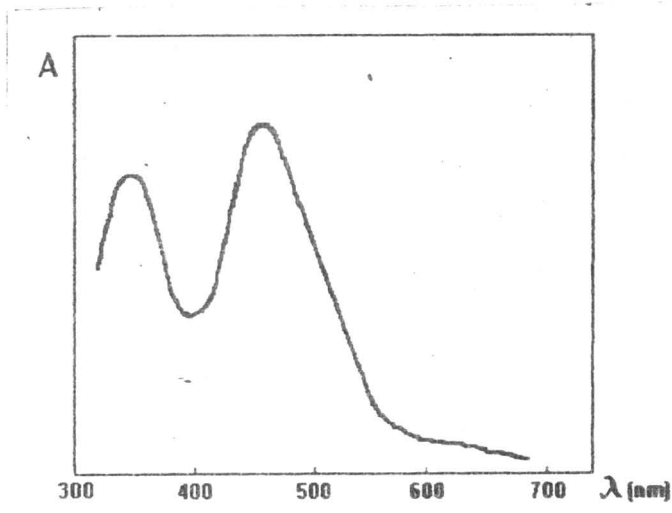


Fig. 4. Spectrul electronic al $[Cren_3]Cl_3 \cdot H_2O$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. 2. IZOMERI GEOMETRICI AI CLORURII DICLORO-BIS-(ETILENDIAMINEI) DE COBALT(III) $[Coen_2Cl_2]Cl$

Generalităţi

Combinaţia complexă $[Coen_2Cl_2]Cl$ se încadrează în tipul general de combinaţii $[M(AA)_2X_2]$ care prezintă izomerie geometrică.

Se cunosc cei doi izomeri geometrici *cis* şi *trans* care se deosebesc prin culoare - primul de culoare violet (violeosarea) şi celălalt de culoare verde (praseosarea) precum şi prin alte proprietăţi fizice şi chimice.

Izomerul *cis* prezintă izomerie optică datorită asimetriei moleculare.

Principiul metodei

În reacţia directă dintre o sare de cobalt (II) şi etilendiamină în raport molar 1 Co : 2 en, lucrând în mediu acid şi în prezenţa unui oxidant, se obţine izomerul *trans*-$[Coen_2Cl_2]Cl$ de culoare verde (praseosare).

Prin încălzirea în stare solidă a izomerului *trans* la aproximativ 100°C, are loc trecerea treptată în forma *cis*, de culoare violetă (violeosare). Transformarea este reversibilă, izomerul *cis* trecând din nou în *trans* prin acidulare cu acid clorhidric.

Reacţii chimice

În prezenţă de acid clorhidric concentrat, clorura de cobalt (II) reacţionează cu etilendiamina. Prin oxidarea cu apă oxigenată a produsului de reacţie se formează izomerul *trans*-$[Coen_2Cl_2]Cl$, procesele care au loc fiind redate prin reacţia globală:

$$2CoCl_2 + 4\ en + H_2O_2 + 2HCl \rightarrow 2\ \textit{trans}\text{-}[Coen_2Cl_2]Cl + 2H_2O$$

Izomerul *trans*, încălzit în stare solidă la aproximativ 100°C trece în izomerul *cis*:

$$\textit{trans}\text{-}[Coen_2Cl_2]Cl \rightarrow \textit{cis}\text{-}[Coen_2Cl_2]Cl$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Materiale şi reactivi

Materiale	*Reactivi*
1 pahar Berzelius 250 ml	clorură de cobalt(II) $CoCl_2.6H_2O$
capsulă de porţelan	etilendiamină 100% (d = 0,8955)
pâlnie filtrare	soluţie de apă oxigenată 30%
cilindru gradat 10 ml	soluţie de acid clorhidric 37%1
pahar Erlenmeyer 250 ml	alcool etilic 96%
baghete sticlă	
pâlnie Büchner şi trompă de vid	
cristalizor	
baie de apă	
hârtie de filtru	
termometru 0 - 100° C	

Mod de lucru

Prepararea *trans*-[$Coen_2Cl_2$]Cl

Se dizolvă 2 g $CoCl_2.6H_2O$ în cantitatea minimă de apă şi se adaugă treptat o soluţie de etilendiamină (en) care conţine 1 ml en în 3 ml apă.

Se răceşte amestecul de reacţie la ghiaţă şi se adaugă 1 ml perhidrol sau 0,5 g clorit de sodiu. Se lasă să reacţioneze 20 - 30 minute la rece.

Excesul de perhidrol sau clorit se elimină apoi prin încălzire pe baie de apă. Se acidulează soluţia cu 4 ml HCl concentrat şi se evaporă până ce volumul se reduce la jumătate.

Soluţia se răceşte la ghiaţă iar cristalele verzi separate se filtrează pe o pâlnie cu masă filtrantă, se spală cu acid clorhidric concentrat până ce filtratul trece aproape incolor şi apoi cu alcool. Se usucă la aer.

Purificarea *trans*-[$Coen_2Cl_2$]Cl

Compusul se purifică prin recristalizare din apă acidulată cu acid clorhidric.

Prepararea *cis*-[$Coen_2Cl_2$]Cl

Se dizolvă 1 g din izomerul ***trans***-[$Coen_2Cl_2$]Cl în 10 ml apă şi dacă soluţia nu este limpede se filtrează.

Filtratul se încălzeşte într-o capsulă pe baie de apă până aproape de sec, apoi se usucă în etuvă la 102 - 103°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

După prima încălzire şi uscare transformarea nu este completă. Pentru eliminarea cristalelor verzi de *trans*-$[Coen_2Cl_2]Cl$ conţinure ca impuritate se spală reziduul din capsulă cu foarte puţină apă rece. Izomerul ***trans***, mai solubil decât cel ***cis***, trece în soluţie. Prin decantare se elimină soluţia verzuie şi se mai spală cristalele violet încă o dată cu câteva picături de apă rece. În final se spală cu alcool şi se usucă la aer.

Purificarea *cis*-$[Coen_2Cl_2]Cl$

Izomerul ***cis*** al clorurii dicloro-bis-(dietilendiaminei) de Co(III) se recristalizează din apă.

Pentru aceasta, produsul impur se dizolvă în catitatea minimă de apă şi se filtrează pentru a se obţine o soluţie limpede. Prin adăugare de eter se separă toată sarea sub formă de cristale strălucitoare, de culoare violet - închis. Sarea cristalizează cu o moleculă de apă, pe care o pierde treptat la 100°C şi o reia în aer umed.

Caracterizarea izomerilor geometrici ai $[Coen_2Cl_2]Cl$

Ambii izomeri geometrici ai combinaţiei $[Coen_2Cl_2]Cl$ sunt electroliţi de tip 1 : 1 care disociază în soluţie apoasă în cationul complex $[Coen_2Cl_2]^+$ şi anionul clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluţie apoasă este de ~130 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Prezenţa anionilor clorură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidenţă prin adăugare de $AgNO_3$ când precipită la rece AgCl; la cald precipită şi anionii clorură din sfera de coordinare.

Cei doi izomeri sunt specii hexacoordinate ale ionului de Co(III) cu configuraţia $[Ar]3d^6$ spin minim cu cromoforii *cis*- şi *trans*-$[Co(III)N_4Cl_2]$.

Ionul metalic Co(III) este prezent în configuraţie tip spin minim t_{2g}^6.

Spectre electronice. Cei doi izomeri geometrici prezintă spectre electronice care se deosebesc prin următoarele caracteristici:

- izomerul ***cis*** prezintă două benzi de absorbţie la aproximativ 25,8 kK (tranziţia ν_1: $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$) şi la aproximativ 18,9 kK (tranziţia ν_2: $^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g}$);
- izomerul ***trans*** prezintă trei benzi de absorbţie ca urmare a scindării benzii de absorbţie datorată tranziţiei ν_1 în două componente cu coeficient molar de extincţie mai mic şi centrate la 16,2 kK şi 22,1 kK; rezolvarea în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cele două componente este observabilă datorită faptului că etilendiamina şi anionul clorură se deosebesc mult prin tăria câmpului creat.

Spectrele electronice ale celor doi izomeri geometrici sunt redate în fig. 5.

Spectre IR. În spectrele IR ale celor doi izomeri geometrici sunt prezente benzile de absorbţie corespunzătoare modurilor de vibraţie ale grupărilor amină primară (3400, 3500, 1560 cm^{-1}) precum şi ale grupării metilen (2925, 2850, 1450, 1200, 720 cm^{-1}); în domeniul 400 - 430 cm^{-1} se atribuie o bandă de absorbţie slabă vibraţiei legăturii Co - N. Banda de absorbţie de intensitate slabă care se atribuie vibraţiei legăturii Co - Cl apare la apoximativ 210 cm^{-1}.

O caracteristică importantă a spectrelor IR înregistrate pentru cei doi izomeri geometrici este aceea că spectrul izomerului ***cis*** conţine un număr mai mare de benzi de absorbţie în domeniul 1100 - 1200 cm^{-1} datorită simetriei mai scăzute comparativ cu cea a izomerului ***trans***.

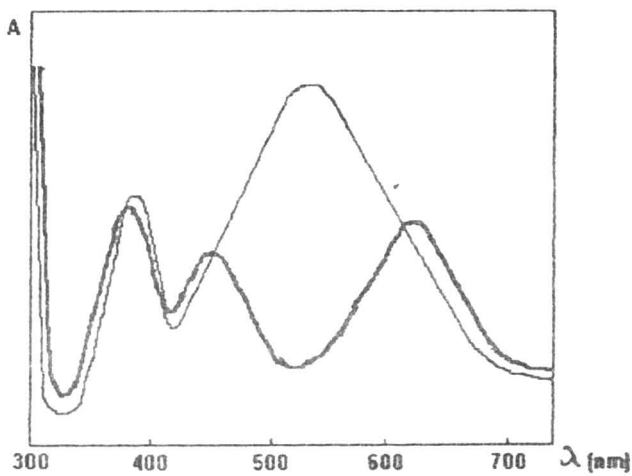


Fig. 5 Spectrele electronice ale ***cis***- (——) şi ***trans***-[$Coen_2Cl_2$]Cl (——)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR ACIDOAMINE $[M(NH_3)_mX_{6-m}]$

5.1. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR ACIDOPENTAAMINE ALE Co(III) $[Co(NH_3)_5X]X_2$ (X=Cl, NO_3)

Generalităţi

Combinaţii complexe stabile de tip acidopentaamină formează în special metalele tranziţionale tri- şi tetravalente (M(III) = Co, Cr, Rh, Ir, Ru şi respectiv M(IV) = Pt).

Acestea se obţin uzual prin reacţia directă dintre sarea ionului metalic şi ligand cu respectarea anumitor condiţii de reacţie, care să nu permită formarea hexa- sau a tetraaminelor şi anume:

- utilizarea unui anumit raport de combinare ion metalic - ligand, excesul de ligand favorizând în general formarea hexaaminelor:

$$[M^{n+}(NH_3)_5X]X_{n-1} + NH_3 \rightarrow [M^{n+}(NH_3)_6]X_n$$

- utilizarea unui mediu de reacţie acid, care favorizează pătrunderea grupărilor acide în sfera de coordinare şi împiedică reacţia de acvatizare:

$$[M^{n+}(NH_3)_5X]X_{n-1} + H_2O \rightarrow [M^{n+}(NH_3)_5H_2O]X_n$$

Pentru obţinerea acidopentaaminelor de cobalt (III), ca şi în cazul celorlalte amine complexe ale cobaltului (III), este necesară utilizarea unui oxidant pentru a transforma cobaltul (II) în cobalt (III).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Sărurile acidopentaaminelor se pot separa uşor din sistemele în care apar impurificate cu hexa- sau tetraamine, datorită solubilităţii lor mai reduse în mediu apos.

În cele ce urmează vor fi prezentate detaliile de sinteză ale unor acidopentaamine mai uzuale.

5.1.1. Clorura cloropentaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

Principiul metodei

Clorura cloropentaaminei de Co(III) se obţine prin reacţia directă dintre clorura de cobalt (II) şi amoniac în prezenţa unui oxidant.

În funcţie de oxidantul utilizat se pot distinge două metode de lucru:

- oxidarea cu aer - metoda clasică;
- oxidarea cu perhidrol - metodă rapidă şi care duce la randamente de reacţie mai mari, oxidarea cobaltului fiind totală.

Reacţii chimice

Pentru formarea clorurii cloropentaaminei de cobalt (III) se poate presupune următorul mecanism de reacţie:

$$CoCl_2 + 7NH_3 + 3\,H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5OH_2](OH)_2 + 2NH_4Cl$$

$$2[Co(NH_3)_5OH_2](OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow 2[Co(NH_3)_5OH](OH)_2 + 2H_2O$$

$$[Co(NH_3)_5OH](OH)_2 + 2HCl \rightarrow [Co(NH_3)_5OH]Cl_2 + 2H_2O \text{ (la rece, pH=7)}$$

$$[Co(NH_3)_5OH]Cl_2 + HCl \rightarrow [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + H_2O \text{ (la cald, pH=5)}$$

În prezenţa amestecului tampon de hidroxid de amoniu şi clorură de amoniu se formează în prima etapă hidroxidul acvopentaaminei de Co(II), care în prezenţa perhidrolului este oxidat la compusul similar al Co(III), de culoare brună.

Hidroxidul acvopentaaminei este neutralizat cu acid clorhidric, formându-se clorura acvopentaaminei, iar în prezenţa excesului de acid şi la cald are loc intrarea anionului clorură în sfera de coordinaţie, formându-se cloropentaamina.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Materiale şi reactivi

Materiale	*Reactivi*
2 pahare Berzelius 250 ml	clorură de cobalt(II) $CoCl_2.6H_2O$
pahar Erlenmeyer	clorură de amoniu NH_4Cl
pâlnie filtrare	soluţie de amoniac 25%
cilindru gradat 10 ml	soluţie de apă oxigenată 30%
pipetă	soluţie de acid clorhidric 37%
baghete sticlă	acetonă
baie de apă	
cristalizor	
pâlnie Büchner şi trompă de vid	
termometru 0 - 100°C	
hârtie de filtru	
hârtie de pH	

Mod de lucru

Într-un pahar Berzelius se amestecă 15 ml soluţie concentrată de amoniac şi 5 g clorură de amoniu solidă. Se adaugă o soluţie obţinută prin dizolvarea a 2,5 g $CoCl_2.6H_2O$ în 3 ml apă.

Amestecul de reacţie se răceşte la ghiaţă şi se adaugă treptat 2 ml perhidrol, lăsându-se la rece încă 15 - 20 minute. După aceasta, masa de reacţie de culoare brună se încălzeşte pe baie de apă pentru eliminarea excesului de perhidrol.

Se răceşte şi se neutralizează cu acid clorhidric concentrat (se va controla pH-ul), apoi se mai adaugă un exces de acid clorhidric concentrat până la pH 5. În continuare se încălzeşte pe baie de apă până la depunerea unui produs greu solubil de culoare violet. Se răceşte la ghiaţă pentru cristalizarea completă a pentaaminei, se filtrează pe pâlnie Büchner şi se spală cu puţină apă rece.

Purificarea $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

Clorura cloropentaaminei de Co(III) se purifică prin recristalizare din soluţie apoasă amoniacală.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În acest scop, se dizolvă pentaamina în soluție de amoniac 25% la rece, apoi soluția se încălzește la 50°C și se filtrează fierbinte. Filtratul cald se tratează cu acid clorhidric concentrat până la neutralizare, apoi se adaugă un mic exces și se aduce la fierbere. După aproximativ 15 minute se răcește la temperatura camerei, se filtrează la vid și se spală pe filtru cu apă rece și acetonă. Pentaamina se usucă la etuvă la 110°C.

Caracterizarea $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

Combinația complexă $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ este un compus de tip electrolit 1:2 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ și anioni clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă la 25°C este de ~250 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Prezența anionilor clorură în sfera de ionizare poate fi pusă în evidență prin adăugare de $AgNO_3$ când precipită la rece AgCl; la cald precipită și anionul clorură din sfera de coordinare.

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[Ar]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică distorsată (simetrie C_{4v}) cu cromoforul $[Co(III)N_5Cl]$, distorsiunea de la geometria octaedrică regulată datorându-se neechivalenței liganzilor.

Spectrul electronic. Pentru această combinație se atribuie cele două benzi de absorbție de la 530 nm (18,90 kK) și 360 nm (27,80 kK) tranzițiilor d - d permise de spin de la termenul fundamental $^1A_{1g}$ la termenii excitați $^1T_{1g}$ și $^1T_{2g}$:

$$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} \quad (\nu_1) \qquad 18{,}90 \text{ kK}$$
$$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g} \quad (\nu_2) \qquad 27{,}80 \text{ kK}$$

În figura 6 se prezintă spectrul electronic al clorurii cloropentaminei de cobalt (III) înregistrat cu tehnica reflexiei difuze.

Este interesant de observat din spectrele electronice că înlocuirea unui ligand NH_3 cu un ligand H_2O sau Cl^- determină o deplasare a benzilor de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

absorbție spre lungimi de undă mai mari (numere de undă mai mici), în cazul în care ionul metalic este același. Explicația constă în poziția liganzilor NH_3, H_2O și Cl^- în seria spectrochimică a liganzilor în care parametrul 10Dq crește în ordinea:

$$I^- < Br^- < Cl^- < OH^- < F^- < H_2O < NH_3 < CN^-$$

O ilustrare a acestei situații o reprezintă diagramele spectrelor electronice ale combinațiilor $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ și $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ prezentate în figura 7.

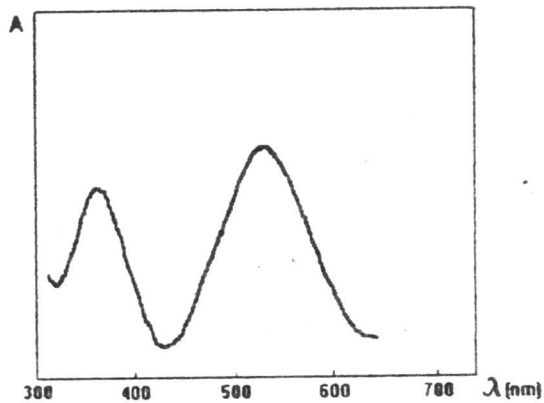


Fig. 6. Spectrul electronic al $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

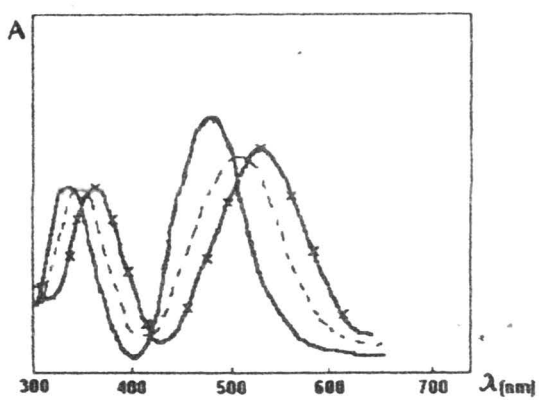


Fig. 7. Spectrele electronice ale $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ (–x–), $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ (- - -) și $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (—)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Spectrul IR. Analiza spectrului IR al clorurii cloropentaaminei permite atribuirea benzilor de absorbţie corespunzătoare următoarelor moduri de vibraţie: $\nu(NH_3)$ 3120 - 3290, $\delta_d(NH_3)$ 1640, $\delta_s(NH_3)$ 1302 şi $\rho_r(NH_3)$ 845 cm^{-1}. Vibraţia de valenţă a legăturii Co(III) - N este evidenţiată prin apariţia unei benzi de intensitate slabă la 493 cm^{-1}.

5.1.2. Azotatul azotatopentaaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$

Principiul metodei

Azotatul azotatopentaaminei de Co(III) se obţine prin reacţia directă dintre azotatul de cobalt (II) şi amoniac în prezenţa unui oxidant.

În funcţie de oxidantul utilizat se pot distinge două metode de lucru:

- oxidarea cu aer - metoda clasică;
- oxidarea cu perhidrol - metodă rapidă care duce la randamente de reacţie mai mari, oxidarea cobaltului fiind totală.

Reacţii chimice

Pentru formarea azotatul azotatopentaaminei de cobalt (III) se poate presupune următorul mecanism de reacţie:

$$Co(NO_3)_2 + 7NH_3 + 3\,H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5OH_2](OH)_2 + 2NH_4NO_3$$

$$2[Co(NH_3)_5OH_2](OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow 2[Co(NH_3)_5OH](OH)_2 + 2H_2O$$

$$[Co(NH_3)_5OH](OH)_2 + 2HNO_3 \rightarrow [Co(NH_3)_5OH](NO_3)_2 + 2H_2O \text{ (la rece, pH=7)}$$

$$[Co(NH_3)_5OH](NO_3)_2 + HNO_3 \rightarrow [Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2 + H_2O \text{ (la cald, pH=5)}$$

În prezenţa amestecului tampon de hidroxid de amoniu şi azotat de amoniu se formează în prima etapă hidroxidul acvopentaaminei de Co(II), care în prezenţa perhidrolului este oxidat la compusul similar al Co(III), de culoare brună.

Hidroxidul acvopentaaminei este neutralizat cu acid azotic, formându-se azotatul acvopentaaminei, iar în prezenţa excesului de acid şi la cald are loc intrarea anionului azotat în sfera de coordinaţie, formându-se azotatopentaamina.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Materiale şi reactivi

Materiale	*Reactivi*
2 pahare Berzelius 250 ml	azotat de cobalt(II) $Co(NO_3)_2.6H_2O$
1 pahar Erlenmeyer	azotat de amoniu NH_4NO_3
pâlnie filtrare	soluţie de amoniac 25%
cilindru gradat 10 ml	soluţie de apă oxigenată 30%
pipetă	soluţie de acid azotic 64%
baghete sticlă	
baie de apă	
cristalizor	
pâlnie Büchner şi trompă de vid	
termometru 0 - 100°C	
hârtie de filtru	
hârtie de pH	

Mod de lucru

Într-un pahar Berzelius se amestecă 15 ml soluţie concentrată de amoniac şi 7,5 g clorură de amoniu solidă. Se adaugă o soluţie obţinută prin dizolvarea a 2,5 g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ în 3 ml apă.

Amestecul de reacţie se răceşte la ghiaţă şi se adaugă treptat 2 ml perhidrol, lăsându-se la rece încă 15 - 20 minute. După aceasta masa de reacţie de culoare brună se încălzeşte pe baie de apă pentru eliminarea excesului de perhidrol.

Se răceşte şi se neutralizează cu acid azotic concentrat (se va controla pH-ul), apoi se mai adaugă un exces de acid azotic concentrat până la pH 5. În continuare se încălzeşte pe baie de apă până la depunerea unui produs greu solubil de culoare roşu-violet. Se răceşte la ghiaţă pentru cristalizarea completă a pentaaminei, se filtrează pe pâlnie Büchner şi se spală cu puţină apă rece.

Purificarea $[Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$

Recristalizarea azotatului azotatopentaaminei de Co(III) se face în acelaşi mod ca şi în cazul clorurii cloropentaaminei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Caracterizarea $[Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$

Combinația complexă $[Co(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$ este un compus de tip electrolit 1 : 2 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[Co(NH_3)_5NO_3]^{2+}$ și anioni azotat. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de ~260 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[Ar]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică distorsată (simetrie C_{4v}) cu cromoforul $[Co(III)N_5O]$, distorsiunea de la geometria octaedrică regulată datorându-se neechivalenței liganzilor. Teoretic, momentul magnetic μ_{ef} (300°C) ar trebui să fie zero; experimental, acesta are valoarea de aproximativ 0,4 MB datorită cuplării spin - orbită.

Spectrul electronic. Pentru această combinație se atribuie cele două benzi de absorbție tranzițiilor de la termenul fundamental $^1A_{1g}$ la termenii excitați $^1T_{1g}$ și $^1T_{2g}$. Comparativ cu spectrul electronic al derivatului clorură, cele două benzi sunt deplasate spre energii mai mari (lungimi de undă mai mici), anionul azotat creând un câmp mai puternic decât anionul clorură.

Spectrul IR. Pe lângă benzile de absorbție atribuite modurilor de vibrație ale ligandului amoniac, spectrul IR conține benzi de absorbție care pot fi atribuite anionului azotat funcționând ca ligand monodentat (ν_3 1510, 1310; ν_1 1050; ν_2 780 și ν_4 670 cm^{-1}) și necoordinat (ν_2 815 și ν_3 1350 cm^{-1}).

5.2. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR DIACIDOTETRAAMINE ALE Co(III)

Generalități

Combinații complexe de acest tip formează mai ales ionii de Co(III), Cr(III), Fe(II) și Pt(IV).

În funcție de natura liganzilor, diacidotetraaminele pot fi de forma:

$[M^{n+}A_4X_2]X_{n-2}$ sau $[M^{n+}(AA)_2X_2]X_{n-2}$

$[M^{n+}A_4Y]X_{n-2}$ sau $[M^{n+}(AA)_2Y]X_{n-2}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde A este un ligand aminic monodentat, AA este un ligand aminic bidentat simetric, X o grupare acidă monodentată şi Y o grupare acidă bidentată.

Diacidotetraaminele de primul tip care conţin în sfera de coordinare două grupări acide prezintă izomerie geometrică. Cei doi izomeri geometrici, *cis* şi *trans*, se pot obţine în amestec dar se cunosc şi metode selective de preparare a unui singur izomer.

Dintre diacidotetraaminele de tipul $[M^{n+}A_4Y]X_{n-2}$ cele mai importante sunt carbonatotetraaminele, a căror preparare şi proprietăţi vor fi discutate în acest capitol.

În sinteza acidotetraaminelor trebuie respectate anumite condiţii de lucru (temperatură, concentraţie, pH) care să ţină seama de reactivitatea lor chimică relativ mare, imprimată de grupările acide coordinate şi anume:

- acidotetraaminele dau cu uşurinţă reacţii de substituţie, grupările acide putându-se înlocui reciproc conform poziţiei lor în seria spectrochimică.

Astfel, ionii halogenură sau pseudohalogenură din *cis*-diacidotetraamine pot fi înlocuiţi uşor cu gruparea bidentată oxalat:

$$cis\text{-}[MA_4X_2]X + C_2O_4^{2-} \rightarrow cis\text{-}[MA_4C_2O_4]X + 2X^-$$

unde X este anionul halogenură sau pseudohalogenură.

- în soluţie apoasă, acidotetraaminele se acvatizează uşor conform reacţiei:

$$[MA_4X_2]X + 2H_2O \rightarrow [MA_4(OH_2)_2]X_3$$

Reacţia de acvatizare este favorizată de diluţia mediului şi de caracterul electrofil al restului acid (de exemplu gruparea azotat din azotatotetraamine se acvatizează mai uşor decât gruparea halogenură din halogenotetraamine).

Viteza de acvatizare esta influenţată şi de natura ligandului aminic. De exemplu acidotetraaminele cu etilendiamină ca ligand se acvatizează mai greu decît cele ce conţin amoniac.

Reacţia de acvatizare este împiedicată prin prezenţa în mediul de reacţie a ionilor de hidroniu (H_3O^+), ca şi prin utilizarea unor soluţii concentrate.

Acidotetraaminele sunt solubile în apă, cristalizarea lor din mediul de reacţie făcându-se de obicei cu alcool. Pentru a obţine acidotetraaminele sub forma precipitatelor cristaline este necesar să se respecte anumite precauţii de lucru şi anume: soluţiile conţinând acidotetraamine se răcesc la ghiaţă iar alcoolul se adaugă treptat şi sub agitare continuă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

De multe ori, când nu se respectă aceste condiții, se obțin cleiuri care apoi greu pot fi trecute în formă cristalină prin agitare energică la rece.

5.2.1. Clorura carbonatotetraaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$

Principiul metodei

Metoda de sinteză se bazează pe reacția dintre clorura de cobalt, amoniac (soluție concentrată) și carbonat de amoniu, utilizându-se perhidrol pentru oxidarea cobaltului (II) la cobalt (III).

Reacții chimice

Reacția chimică globală de obținere a $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ este următoarea:

$$2CoCl_2 + 2(NH_4)_2CO_3 + H_2O_2 + 6NH_3 \rightarrow 2[Co(NH_3)_4CO_3]Cl + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

Materiale și reactivi

Materiale	*Reactivi*
2 pahare Berzelius 250 ml	clorură de cobalt(II) $CoCl_2.6H_2O$
cilindru gradat 10 ml	carbonat de amoniu $(NH_4)_2CO_3$
baghete de sticlă	soluție de amoniac 25%
hârtie de filtru	soluție de apă oxigenată 30%
baie de apă	alcool etilic 96%
cristalizor	
pâlnie Büchner și trompă de vid	

Mod de lucru

La soluția obținută prin dizolvarea a 2 g $CoCl_2.6H_2O$ în cantitatea minimă de apă se adaugă 2,5 ml soluție concentrată de amoniac și o soluție conținând 1 g carbonat de amoniu dizolvat în 2,5 ml apă.

Amestecul se răcește la ghiață și se adaugă treptat 2 ml perhidrol, lăsând în continuare la rece timp de 15 - 20 minute.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Excesul de perhidrol se elimină prin încălzirea soluției pe baie de apă, adăugându-se treptat în timpul încălzirii 0,5 g carbonat de amoniu solid. Se continuă concentrarea soluției pe baie de apă până când nu se mai degajă dioxid de carbon.

Soluția concentrată se răcește la ghiață și se adaugă treptat, agitând continuu alcool etilic rece. Cristalizează clorura carbonatotetraaminei sub formă de cristale de culoare roșu închis.

Se filtrează pe pâlnie Büchner, se spală cu alcool etilic și se usucă la aer.

Caracterizarea $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$

Combinația complexă $[Co(NH_3)_4CO_3]Cl$ este un compus de tip electrolit 1 : 1 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ și anioni clorură. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de ~120 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[Ar]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică distorsată (simetrie C_{2v}) cu cromoforul $[Co(III)N_4O_2]$, distorsiunea de la geometria octaedrică regulată datorându-se neechivalenței liganzilor.

Ligandul carbonat, funcționând bidentat, ocupă două poziții adiacente, în *cis*; prin urmare scindarea termenului $^1T_{1g}$ (ΔE_{cis}) este puțin semnificativă ca valoare, considerându-se că tranziția ν_1 are loc între termenul fundamental $^1A_{1g}$ și termenul $^1T_{1g}$.

Se utilizează ca materie primă în sinteza izomerilor *cis* - $[Co(NH_3)_4X_2]^+$.

Spectrul electronic. Pentru această combinație se atribuie cele două benzi de absorbție care apar în spectrul electronic la 530 nm (18,90 kK) și 390 nm (25,64 kK) tranzițiilor d - d permise de spin de la termenul fundamental $^1A_{1g}$ la termenii excitați $^1T_{1g}$ și $^1T_{2g}$.

Spectrul IR. În spectrul IR al acestei combinații complexe, pe lîngă benzile caracteristice modurilor de vibrație ale moleculelor de amoniac coordinate apar și benzile datorate modurilor de vibrație ale anionului carbonat funcționând ca ligand bidentat: ν(CO) la 1593(ν_1), 1031(ν_2),

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

760(ν_3) cm^{-1} şi δ(OCO) la 1265 şi 673 cm^{-1} precum şi banda datorată vibraţiei de valenţă ν(Co - O) la 430 cm^{-1}.

5.2.2. Trihidratul sulfatului carbonatotetraaminei de Co(III) $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4.3H_2O$

Principiul metodei

Trihidratul sulfatului carbonatotetraaminei de Co(III) se obţine utilizând următoarele materii prime: sulfat de cobalt (II), soluţie concentrată de amoniac şi carbonat de amoniu; se foloseşte perhidrol pentru oxidarea Co(II) la Co(III).

Reacţii chimice

Reacţia chimică globală de obţinere a $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4$ este următoarea:

$$2CoSO_4 + 2(NH_4)_2CO_3 + H_2O_2 + 6NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

Materiale şi reactivi

Material	*Reactivi*
2 pahare Berzelius 250 ml	sulfat de cobalt(II) $CoSO_4.7H_2O$
1 pahar Erlenmeyer	carbonat de amoniu $(NH_4)_2CO_3$
pâlnie filtrare	soluţie de amoniac 25%
cilindru gradat 10 ml	soluţie de apă oxigenată 30%
cristalizor	alcool etilic 96%
baghete sticlă	
baie de apă	
pâlnie Büchner şi trompă de vid	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

Soluția obținută prin dizolvarea a 2 g $CoSO_4.7H_2O$ în cantitatea minimă de apă se adaugă la o soluție ce conține 2,5 ml soluție concentrată de amoniac și 1 g carbonat de amoniu dizolvat în 2,5 ml apă.

Amestecul de reacție se răcește la ghiață și se adaugă treptat 2 ml perhidrol. Se menține soluția încă 10 - 15 minute la ghiață, după care se încălzește pe baie de apă pentru eliminarea excesului de perhidrol. Soluția se concentrează în continuare pe baie de apă adăugând treptat în timpul încălzirii 2 g de carbonat de amoniu. Când încetează degajarea de gaz, se filtrează soluția caldă pentru a elimina impuritățile solide conținute.

Prin răcirea soluției la ghiață, cristalizează în toată masa carbonatotetraamina sub forma unei substanțe de culoare roșie-rubinie, strălucitoare.

Sulfatul carbonatotetraaminei, având o solubilitate mult mai mică decât azotatul sau clorura seriei, cristalizează din soluții concentrate reci, fără a mai fi nevoie de alcool.

Cristalele se filtrează pe pâlnie Büchner, se spală cu puțină apă și se usucă cu alcool.

Prin concentrarea filtratului și adăugarea continuă a carbonatului de amoniu solid (1 g) se recuperează sarea rămasă în soluție la prima cristalizare.

Purificarea $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4.3H_2O$

Combinația complexă se purifică prin recristalizare din apă și precipitare cu alcool.

Caracterizarea $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4.3H_2O$

Combinația complexă $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4$ este un compus de tip electrolit 2 : 1 care disociază în soluție apoasă în cationul complex $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ și anioni sulfat. Conductibilitatea electrică molară măsurată în soluție apoasă este de ~220 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Solubilitatea în apă la 25°C este 6,061 g/100 ml soluție.

Această combinație conține ionul de Co(III) cu configurația $[Ar]3d^6$ spin minim în stereochimie octaedrică distorsată (simetrie C_{2v}) cu cromoforul $[Co(III)N_4O_2]$, distorsiunea de la geometria octaedrică regulată datorându-se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

neechivalenței liganzilor. Ligandul carbonat funcționând bidentat ocupă două poziții adiacente, în *cis*; prin urmare scindarea termenului $^1T_{1g}$ (ΔE_{cis}) este puțin semnificativă ca valoare, considerându-se că tranziția ν_1 are loc între termenul fundamental $^1A_{1g}$ și termenul $^1T_{1g}$.

Teoretic, ca pentru toate combinațiile complexe ale cobaltului (III) tip spin minim, momentul magnetic μ_{ef} (300°C) ar trebui să fie zero; experimental, acesta are o valoare diferită de zero, datorită cuplării spin - orbită.

Se utilizează ca materie primă în sinteza izomerilor *cis* - $[Co(NH_3)_4X_2]^+$.

Spectrul electronic. Pentru această combinație se atribuie cele două benzi de absorbție care apar în spectrul electronic la 530 nm (18,90 kK) și 390 nm (25,64 kK) tranzițiilor d - d permise de spin de la termenul fundamental $^1A_{1g}$ la termenii excitați $^1T_{1g}$ și $^1T_{2g}$:

$$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g} \quad (\nu_1) \qquad 18{,}90 \text{ kK}$$
$$^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{2g} \quad (\nu_2) \qquad 25{,}64 \text{ kK}$$

Spectrul IR. În spectrul IR al acestei combinații complexe, pe lîngă benzile caracteristice modurilor de vibrație ale moleculelor de amoniac coordinate apar și benzile datorate modurilor de vibrație ale anionului carbonat funcționând ca ligand bidentat: ν(CO) la 1593(ν_1), 1031(ν_2), 760(ν_3) cm^{-1} și δ(OCO) la 1265 și 673 cm^{-1} precum și banda datorată vibrației de valență ν(Co - O) la 430 cm^{-1}.

Prezența anionului sulfat necoordinat, în sfera de ionizare, este confirmată de apariția a două benzi de absorbție la 1104 și 613 cm^{-1} atribuite modurilor de vibrație ν_3 și respectiv ν_4.

Banda intensă și largă din domeniul 3300 - 3500 cm^{-1} datorată vibrației ν(OH) certifică prezența moleculelor de apă de cristalizare din $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4.3H_2O$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.3. SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR TRIACIDOTRIAMINE $[M^{n+}A_3X_3]X_{n-3}$

Generalităţi

Dintre combinaţiile complexe care conţin trei legături metal - azot, cele mai cunoscute sunt triacidotriaminele de cobalt(III) şi crom(III).

Acestea se obţin de obicei în amestec cu alte amine, prin reacţia directă dintre o sare a ionului metalic şi amina corespunzătoare, astfel încât este necesară separarea acestora din amestecul respectiv.

Se cunosc ambii izomeri geometrici, meridial şi facial ai combinaţiei trinitrotriamina de cobalt (III), pentru fiecare dintre aceştia literatura menţionând metode de obţinere distincte. Izomerul meridial fiind mai stabil decât cel facial, în cele ce urmează se va prezenta sinteza şi caracterizarea acestuia.

5.3.1. Trinitrotriamina de Co(III) *mer*-$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$

Principiul metodei

Izomerul ***meridial*** al trinitrotriaminei de cobalt (III), *mer*-$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ se separă dintr-un amestec de reacţie care conţine clorură de cobalt (II) şi azotit de sodiu în prezenţa unui amestec tampon format din clorură de amoniu şi soluţie concentrată de amoniac. Pentru oxidarea cobaltului de la starea de oxidare (II) la (III) se foloseşte perhidrol.

Prin această metodă, triamina se obţine în amestec cu alte amine. De aceea este necesară o separare şi în acest scop se foloseşte recristalizarea acesteia din soluţie acetică, în care numai triamina este solubilă.

Reacţii chimice

Reacţia globală care conduce la obţinerea izomerului ***meridial*** al trinitrotriaminei de cobalt (III) este următoarea:

$$2CoCl_2 + 6NaNO_2 + 2NH_4Cl + 4NH_3 + H_2O_2 \rightarrow 2[Co(NH_3)_3(NO_2)_3] + 6NaCl + 2H_2O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Materiale şi reactivi

Materiale	*Reactivi*
2 pahare Berzelius 250 ml	clorură de cobalt(II) $CoCl_2.6H_2O$
1 pahar Erlenmeyer	clorură de amoniu NH_4Cl
pâlnie filtrare	azotit de sodiu $NaNO_2$
capsulă de porţelan	soluţie de amoniac 25%
cilindru gradat 25 ml	soluţie de apă oxigenată 30%
pipetă	acid acetic 1,5M
baghete sticlă	alcool etilic
baie de apă	
cristalizor	
pâlnie Büchner şi trompă de vid	
hârtie de filtru	

Mod de lucru

Într-un pahar Berzelius se dizolvă 1,8 g $CoCl_2.6H_2O$ în 5 ml apă. Peste această soluţie se adaugă treptat o soluţie obţinută prin dizolvarea a 2 g NH_4Cl şi 2,7 g $NaNO_2$ în 15 ml apă şi 10 ml soluţie concentrată de amoniac.

Amestecul de reacţie obţinut se răceşte la ghiaţă şi se adaugă treptat 1 ml perhidrol, menţinându-l în continuare la rece încă 15 - 20 minute.

Soluţia rezultată se transvazează într-o capsulă şi se evaporă pe baie de apă până începe separarea de cristale. După răcire, cristalele separate care sunt un amestec de amine ale cobaltului (III), se filtrează pe pâlnie obişnuită şi se spală cu puţină apă rece.

Pentru extragerea triacidotriaminei din amestec, se spală pe filtru cu 25 ml soluţie de acid acetic 1,5M. Pentru concentrarea filtratului, acesta se trece de 5-6 ori peste amestecul rămas pe filtru.

Din filtratul cules în final, cristalizează în timp ***mer***-$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ de culoare galben-brună, care se filtrează pe pâlnie Büchner, se spală cu alcool etilic şi se usucă la aer.

Purificarea *mer*-$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$

Trinitrotriamina de cobalt (III) se recristalizează din soluţie de acid acetic 1,5M la 60°C.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Caracterizarea *mer*-$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$

Trinitrotriamina de cobalt (III) este o combinaţie de tip neelectrolit, cu cromofor $[Co(III)N_6]$, încadrându-se în tipul general $[MA_3B_3]$ care prezintă izomerie geometrică; cei doi izomeri, ***meridial*** şi ***facial*** diferă prin aranjarea liganzilor în sfera de coordinare a ionului metalic (fig 8).

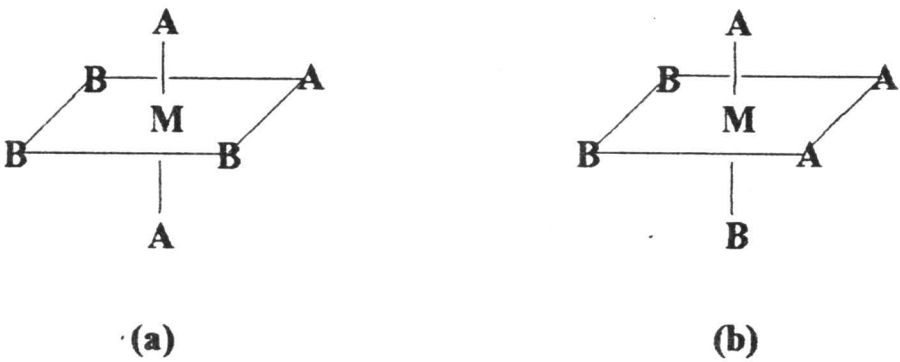


Fig. 8. Izomerii ***meridial*** (a) şi ***facial*** (b) ai $[MA_3B_3]$

Izomerul ***meridial***, mai stabil decât cel ***facial***, prezintă o slabă tendinţă de descompunere în soluţie şi este stabil în stare solidă.

Spectrul electronic. Izomerul ***meridial*** are o simetrie rombică iar cel ***facial*** o simetrie cubică. Pentru izomerul ***meridial*** este de aşteptat să apară şase benzi de absorbţie datorate unui număr de şase tranziţii d - d de la termenul fundamental $^1A_{1g}$ la termenii rezultaţi prin scindarea termenilor excitaţi $^1T_{1g}$ şi $^1T_{2g}$. Scindarea nu este suficient de mare pentru a se observa cele şase benzi de absorbţie, în spectrul electronic observându-se câteva umere ale benzii de absorbţie de la 350 nm (28,57kK).

Intensitatea benzilor de absorbţie din spectrul izomerului ***meridial*** este mai mare decât cea corespunzătoare izomerului ***facial***.

Spectrul IR. Analiza spectrului IR permite atribuirea benzilor de absorbţie datorate modurilor de vibraţie ale moleculelor de amoniac şi anionilor azotit coordinaţi în forma nitro.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

După cum se știe, anionul azotit necoordinat (simetrie C_{2v}) are trei moduri fundamentale de vibrație, toate IR active și anume: $\nu_{as}(NO)$, $\nu_s(NO)$ și $\delta(NO_2)$. Datorită faptului că toate aceste moduri de vibrație sunt nedegenerate, numărul benzilor nu se modifică prin coordinare, nici în combinațiile în care legătura se realizează prin azot (izomerul de legătură ***nitro***), nici în cele în care legătura se realizează prin oxigen (izomerul de legătură ***nitrito***). Efectul general al coordinării constă în unele deplasări ale acestor frecvențe proprii ionului liber (1328, 1261 și respectiv 828 cm^{-1}) spre valori mai mari sau mai mici în funcție de natura atomului donor.

Izomerul ***meridial*** are un spectru IR mai complex decât cel al izomerului ***facial*** datorită simetriei mai scăzute.

Se constată o deplasare a benzilor de absorbție spre numere de undă mai mari în cazul izomerului ***facial***; această tendință este generală pentru izomerii cu simetrie înaltă. De exemplu, banda corespunzătoare modului de vibrație $\delta(NO_2)$ apare la 825 cm^{-1} în spectrul izomerului ***meridial*** și la 832 cm^{-1} în spectrul izomerului ***facial***.

Vibrația de întindere a legăturii Co - N (NH_3) determină apariția benzilor de absorbție de intensitate redusă de la 508, 490 cm^{-1} (izomerul ***meridial***) și 520, 485, 472 cm^{-1} (izomerul ***facial***).

5.4. SINTEZA ȘI CARACTERIZAREA UNOR TETRAACIDODIAMINE $M'_{n-4}[M^{n+}A_2X_4]$

Generalități

Dintre tetraacidodiamine cele mai stabile și mai importante pentru practica chimică sunt: sarea Reinecke $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4].H_2O$ și sarea Erdmann $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, combinații complexe utilizate ca reactivi în chimia analitică.

În sinteza lor trebuie luate unele precauții de lucru, stabilizarea a două legături metal - azot în sistemul MX_n - L fiind destul de dificilă.

5.4.1. Sarea Erdmann $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$

Pricipiul metodei

Sarea Erdmann $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ se obține într-un mod asemănător trinitrotriaminei, formarea uneia sau alteia din amine fiind

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

determinată de raportul componentelor şi în primul rând de cantitatea de amoniac care trebuie dozată.

Reacţii chimice

Din sistemul ce conţine clorură de cobalt (II), azotit de sodiu şi amoniac în raport molar 1 : 4 : 2 , se obţine, după oxidare cu perhidrol, $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ conform ecuaţiei globale a reacţie

$$2CoCl_2 + 8NaNO_2 + 4NH_4Cl + 2NH_3 + H_2O_2 \rightarrow 2NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4] + 8NaCl + 2H_2O$$

Materiale şi reactivi

Materiale	*Reactivi*
2 pahare Berzelius 250 ml	clorură de cobalt (II) $CoCl_2.6H_2O$
1 pahar Erlenmeyer	clorură de amoniu NH_4Cl
pâlnie filtrare	azotit de sodiu $NaNO_2$
cristalizor	soluţie de amoniac 25%
cilindru gradat 25 ml	soluţie de apă oxigenată 30%
pipetă	alcool etilic
baghete sticlă	
baie de apă	
pâlnie Büchner şi trompă de vid	
hârtie de filtru	

Mod de lucru

La soluţia obţinută prin dizolvarea a 1,8 g $CoCl_2.6H_2O$ în 5 ml apă, se adaugă o soluţie care conţine 2 g NH_4Cl şi 2,7 g $NaNO_2$ dizolvate într-un amestec de 5 ml soluţie concentrată de amoniac şi 15 ml apă.

Soluţia finală se răceşte la ghiaţă şi se oxidează cu 1 ml perhidrol; după eliminarea excesului de perhidrol pe baie de apă, soluţia caldă se filtrează iar filtratul limpede se lasă la aer pentru cristalizare.

După câteva zile, cristalizarea este totală iar substanţa separată se filtrează pe pâlnie Büchner şi se spală cu apă răcită la ghiaţă pentru îndepărtarea clorurii de amoniu.

Din soluţiile mume se mai poate recupera o cantitate de sare Erdmann.

Cristalizarea se poate face şi rapid prin adăugare de alcool etilic, în care sarea este insolubilă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Caracterizarea $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$

Sarea Erdmann $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ disociază în soluție apoasă în anionul complex $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$ și cationul NH_4^+, având o conductibilitate electrică molară de ~140 $\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$.

Combinația se încadrează în tipul general $[MA_2B_4]$ care prezintă izomerie geometrică, respectiv doi izomeri - ***cis*** și ***trans***. În seria tetraacidodiaminelor de cobalt, din care face parte și sarea Erdmann, nu s-a observat încă o asemenea izomerie, combinațiile cu compoziția $M[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ cunoscându-se numai într-o singură modificație.

Sarea Erdmann conține ionul de Co(III) într-o configurație tip spin minim cu stereochimie octaedrică distorsată datorită naturii diferite a liganzilor.

Spectrul IR este asemănător cu cel al trinitrotriaminei de cobalt (III). Înregistrat la un aparat cu rezoluție bună, spectrul IR permite evidențierea unei benzi largi și intense în domeniul 3030 - 3300 cm^{-1} și a unei benzi intense în domeniul 1390 - 1430 cm^{-1} care se atribuie vibrației cationului NH_4^+.

5.4.2. Sarea Reinecke $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4].H_2O$

Principiul metodei

Obținerea **sării Reinecke** se bazează pe reacția directă în topitură dintre sulfocianura de amoniu și dicromat de amoniu sau de potasiu. Se pot folosi două variante, diferența dintre ele constând în modul diferit de separare a sării formate din amestecul de reacție.

Reacții chimice

Reacția globală de obținere a sării Reinecke este următoarea:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 + 14NH_4SCN \rightarrow 2NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4].H_2O + 3(SCN)_2 + \\ + 5H_2O + 10NH_3$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Materiale şi reactivi

Materiale	*Reactivi*
capsulă de porţelan	dicromat de amoniu $(NH_4)_2Cr_2O_7$
1 pahar Erlenmeyer	sulfocianură de amoniu NH_4SCN
pâlnie filtrare	clorură de amoniu NH_4Cl
pâlnie Büchner şi trompă de vid	soluţie de amoniac 25%
mojar cu pistil	alcool etilic 96%
baghetă	dicromat de potasiu $K_2Cr_2O_7$

Mod de lucru

Sarea Reinecke se poate obţine prin două metode.

Metoda 1. Se topesc 2 g sulfocianură de amoniu într-o capsulă de porţelan încălzind pe sită de azbest. Se îndepărtează becul de gaz şi se adaugă treptat 0,4g dicromat de potasiu, fin pulverizat, amestecând continuu (se lucrează la nişe). Se observă o degajare puternică de gaz (amoniac şi în mici cantităţi ditiocianura $(SCN)_2$, foarte toxică). Se formează o masă roşie.

După încetarea degajării de gaz se amestecă până la răcire, când masa devine vâscoasă, apoi se solidifică. Dacă masa rămâne vâscoasă după răcire (înseamnă că s-a adăugat un exces de sulfocianură) se mai adaugă puţin dicromat, se topeşte şi se răceşte.

Masa solidă de culoare roşie se mojarează fin. Urmează apoi:

- înlăturarea impurităţilor (sulfocianură, dicromat);
- separarea sării Reinecke de sarea Morland (o sare de guanidină care se formează întotdeauna alături de sarea Reinecke $CH_6N_3[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$).

Amestecul solid se spală cu foarte puţin alcool etilic pentru îndepărtarea sulfocianurii şi apoi cu foarte puţină apă, pentru îndepărtarea dicromatului, până ce culoarea filtratului se modifică de la galben la slab roz.

Separarea sării Reinecke de sarea Morland se bazează pe diferenţa de solubilitate în apă a celor două substanţe.

Sarea Morland are solubilitate redusă în apă la temperatura camerei, dar se dizolvă în apă caldă. Prin dizolvare la cald în soluţie de amoniac 25% se transformă în întregime în sare Reinecke.

Sarea Reinecke este uşor solubilă în apă şi în alcool, dar este greu solubilă în eter.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru separarea celor două săruri din amestec se procedează astfel: produsul brut se reia cu cantităţi mici de apă la temperatura camerei (pentru a nu dilua prea mult soluţiile) filtrându-se prin decantare, până ce filtratul nu mai este de culoare roşu-intens. Filtratul se prinde direct într-o soluţie concentrată de clorură de amoniu. Se separă astfel cristale foarte fine de sare Reinecke. Acestea se filtrează la vid şi se usucă la aer.

Sarea Morland rămasă pe filtru se dizolvă în apă caldă, se filtrează din nou şi se răceşte brusc. În aceste condiţii se separă cristale de sare Morland, care se recristalizează din alcool etilic.

Pentru îmbunătăţirea randamentului în sare Reinecke pe seama transformării sării Morland se procedează astfel: sarea Morland rămasă pe filtru se dizolvă în soluţie de amoniac 25% la cald şi se precipită cu o soluţie concentrată de clorură de amoniu. Prin agitare la rece se formează cristale de sare Reinecke.

Metoda 2. Cea de-a doua metodă prin care se poate obţine sarea Reinecke constă în esenţă în aceleaşi etape, numai că materia primă diferă şi anume se pleacă de la NH_4SCN (3 g) şi $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (1 g), fin pulverizat.

Purificarea $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4].H_2O$

Sarea Reinecke se purifică fie prin dizolvare în soluţie apoasă amoniacală şi reprecipitare cu soluţie de clorură de amoniu fie prin recristalizare din amestec acetonă - apă (70% acetonă şi 30% apă).

Caracterizarea $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4].H_2O$

Sarea Reinecke este sensibilă la lumină, modificându-şi culoarea în violet apoi violet deschis, final descompunându-se, pierzând apa de cristalizare. Apa de cristalizare se poate elimina şi în vid în prezenţă de P_4O_{10} şi de asemenea prin încălzire la o temperatură cuprinsă între 100 - 110°C.

Descompunerea termică a sării Reinecke are loc în mai multe etape până la $Cr(NCS)_3$ care se oxidează final la Cr_2O_3:

$$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4].H_2O \rightarrow H_2O + NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$$

$$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \rightarrow NH_3 + H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$H[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \rightarrow HSCN + 2NH_3 + Cr(NCS)_3$$

$$4Cr(NCS)_3 + 3O_2 \rightarrow 2Cr_2O_3 + 6(NCS)_2$$

Această combinație complexă este ușor solubilă în apă (la 12°C, un gram de sare Reinecke se dizolvă în 38 ml apă) și insolubilă în benzen și eter etilic absolut.

Soluțiile apoase se descompun la temperatura camerei după aproximativ două săptămâni; soluțiile se colorează în albastru și degajă acid cianhidric.

Spectrul electronic. Într-o primă aproximație, respectiv considerând o stereochimie octaedrică, pentru Cr(III) cu configurația electronică $[Ar]3d^3$, teoria prevede apariția a trei benzi datorate tranzițiilor d - d permise de spin de la termenul fundamental $^4A_{2g}$ la termenii excitați $^4T_{1g}(F)$, $^4T_{2g}$ și $^4T_{1g}(P)$.

Combinațiile hexacoordinate ale cromului (III) de tipul $[CrA_4B_2]$ de simetrie C_{4v} sau D_{4h} prezintă adesea o scindare pronunțată a benzii datorate tranziției ν_1 (la termenul $^4T_{2g}$). Scindarea este observabilă când cei doi liganzi A și B se diferențiază prin tăria câmpului creat. În aceste condiții termenul $^4T_{2g}$ se scindează în termenii $^4B_{2g}$ și ^4E_g și termenul fundamental devine $^4B_{1g}$.

Având în vedere că liganzii izotiocianat și amoniac se aseamănă prin tăria câmpului creat, în spectrul electronic al sării Reinecke nu se observă scindarea benzii ν_1. Soluția în acetonă a sării Reinecke prezintă un spectru electronic care conține două benzi de absorbție la 395 nm (25,32 kK) și 530 nm (18,87 kK), care sunt atribuite tranzițiilor ν_2 și respectiv ν_1.

Având în vedere relațiile semiempirice:

$$10Dq = \nu_1$$
$$B = (2\nu_1^2 + \nu_2^2 - 3\nu_1\nu_2) / (15\nu_2 - 27\nu_1)$$
$$\beta = B / 918$$

se obțin în acest caz valorile pentru parametrul de scindare în câmp cristalin 10Dq = 18,87 kK, parametrul Racach B = 0,618 kK și factorul nefelauxetic $\beta = 0,67$.

Se poate aproxima poziția benzii ν_3 pe baza relației:

$$\nu_3 = 15B + 3\nu_1 - \nu_2$$

obținându-se valoarea 40,56 kK (246 nm).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Spectrul IR. Analiza spectrului IR permite atribuirea benzilor datorate vibraţiilor legăturilor Cr – NCS (340 - 350 cm^{-1}), SCN – Cr – NCS (100 -150 cm^{-1}), Cr – NH_3 (489 cm^{-1}) precum şi cele caracteristice amoniacului (700, 730, 1260-1290, 1600-1630, 3200-3400 cm^{-1}); cea mai intensă bandă din spectrul IR este cea datorată vibraţiei de valenţă ν(CN) la 2000-2200 cm^{-1}.

De remarcat: Sarea Reinecke este o combinaţie complexă care prin stabilitatea sa ilustrează ***simbioza liganzilor*** şi ***regula lui Pearson***, alături de amoniac funcţionând ca ligand anionul izotiocianat (de asemenea bază de clasă a) preferat de Cr(III) care este un acid de clasă a.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

MICROFIŞE TOXICOLOGICE PENTRU REACTIVII UTILIZAŢI

1. AMONIAC

1. Constante fizice

- stare de agregare: gaz incolor cu miros înţepător
- masa moleculară: 17,03 Da
- densitate: 0,597 g/cm^3
- punct de fierbere: -33,4^{0}C (la 760 mm Hg)

În laborator se foloseşte sub formă de soluţie 25%.

2. Riscuri

a) ***Intoxicaţii***

Intoxicaţia acută se manifestă prin senzaţie de asfixiere, accese puternice de tuse, stare de delir, nesiguranţă în mers şi tulburări de circulaţie. La inhalarea unor concentraţii mari survine moartea prin insuficienţă cardiacă şi edem pulmonar. Concentraţii de 0,45 - 0,50% volume în aer determină intoxicaţia acută. Expuneri de circa 5 minute în concentraţii de 0,5 - 1% volume amoniac în aer pot provoca moartea. Ingerarea soluţiilor de amoniac este însoţită de fenomene dureroase, intoleranţă gastrică, eriteme şi edemul glotei.

Intoxicaţia cronică se manifestă prin răguşeli, laringite şi iritarea conjunctivei.

CMA: 25 mg/m^3 aer.

b) ***Arsuri chimice***

Contactul cutanat cu soluţii de amoniac provoacă iritarea pielii sau, la concentraţii mai mari, se produc arsuri cu formare de vezicule.

c) ***Incendii şi explozii***

Amoniacul este un gaz puţin inflamabil (temperatura de autoaprindere 651^{0}C). Între limitele 16,5 - 28,8% volume de amoniac în aer se formează amestecuri explozive.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. ETILENDIAMINA

1. Constante fizice

- stare de agregare: lichid incolor, siropos, cu miros înţepător, care fumegă în aer
- masa moleculară: 60,10 Da
- densitate: 0.8955 g/cm^3
- punct de fierbere: 116,5°C (la 760 mm Hg)
- punct de congelare: 8,5°C

În laborator se foloseşte sub formă de soluţii de diverse concentraţii.

2. Riscuri

a) ***Intoxicaţii***

Vaporii de etilendiamină irită ochii, nasul şi întreg sistemul respirator. Soluţia irită ochii şi provoacă arsuri ale pielii. Vaporii şi soluţia produc hipersensibilitate la unele persoane, producând dermatite şi/sau simptome de astm. Ingerarea din greşeală a unor cantităţi mici de soluţie provoacă leziuni uşor de tratat.

b) ***Arsuri chimice***

Trebuie luate precauţii stricte pentru a evita contactul pielii cu etilendiamina deoarece provoacă arsuri.

c) ***Incendii şi explozii***

În vas deschis, la temperatura camerei nu prezintă probleme de inflamabilitate (temperatura de inflamabilitate 34°C şi temperatura de autoaprindere 385°C). Între limitele 4,2 - 14,4% volume de etilendiamină în aer se formează amestecuri explozive.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. ACID CLORHIDRIC

1. Constante fizice

- stare de agregare: gaz incolor cu miros înţepător
- masa moleculară: 36,5 Da
- densitate: 1,27 g/cm^3
- punct de lichefiere: -83^{0}C (la 760 mm Hg)
- punct de solidificare: -112^{0}C

În laborator se foloseşte sub formă de soluţii de diverse concentraţii.

2. Riscuri

a) ***Intoxicaţii***

Intoxicaţia acută se produce la inhalarea acidului clorhidric gazos în concentraţii mari şi poate provoca congestie pulmonară. Inhalat în concentraţii mici provoacă iritarea căilor respiratorii, senzaţie de asfixiere şi tuse.

Intoxicaţia cronică se produce la inhalarea prelungită de acid clorhidric şi poate produce bronşite cronice, tulburări în echilibrul ionic (acidoză), tulburări circulatorii şi respiratorii, leziuni viscerale, renale şi hepatice.

CMA: 10 mg/m^3 aer.

b) ***Arsuri chimice***

Acidul clorhidric gazos este puternic caustic, producând iritarea mucoaselor, conjunctivite, opacifierea corneei, dermatite ulceroase, perforarea septului nazal şi leziuni ale pielii.

c) ***Incendii şi explozii***

În contact cu metalele acidul clorhidric degajă hidrogen, care poate fi o sursă de incendiu şi explozie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. ACID AZOTIC

1. Constante fizice

- **stare de agregare: în stare pură este un lichid incolor cu miros sufocant**
- **masa moleculară: 63,02 Da**
- **densitate: 1,502 g/cm^3**
- **punct de topire: -42°C**
- **punct de fierbere: 86°C (la 760 mm Hg)**

În laborator se foloseşte sub formă de soluţii de diverse concentraţii.

2. Riscuri

a) ***Intoxicaţii***

Intoxicaţia acută se produce la inhalarea masivă a vaporilor de acid azotic şi conduce la iritarea căilor respiratorii superioare, senzaţie de asfixiere, tuse, lăcrimarea ochilor şi edem pulmonar acut.

Intoxicaţia cronică se manifestă prin tuse, bronşite, conjunctivite, dureri de cap, ameţeli şi somnolenţă.

CMA: 10 mg/m^3 aer.

b) ***Arsuri chimice***

Contactul epidermei cu acid azotic concentrat provoacă arsuri grave, leziunile fiind colorate în galben caracteristic (reacţia xantoproteică). Soluţiile diluate pot provoca eczeme.

c) ***Incendii şi explozii***

Acidul azotic fiind puternic oxidant, poate provoca incendii şi explozii când vine în contact cu compuşi organici.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. ACID CIANHDRIC

1. Constante fizice

- **stare de agregare: lichid incolor cu miros de migdale amare**
- **masa moleculară: 27,03 Da**
- **densitate: 0,688 g/cm^3**
- **punct de topire: -13,2°C**
- **punct de fierbere: 25,7°C (la 760 mm Hg)**

În laborator se poate degaja din unele reacţii chimice.

2. Riscuri

a) ***Intoxicaţii***

Este o substanţă deosebit de toxică. Concentraţii foarte mari (peste 300 mg/m^3 aer) produc intoxicaţii supraacute, moartea survenind în 2 - 3 minute, după o fază de convulsie. Concentraţii între 150 - 300 mg/m^3 provoacă moartea în 10 - 30 minute. Sub 50 mg/m^3, apar dureri de cap, ameţeli, greţuri, vărsături, stare de slăbiciune. Expunerea prelungită la concentraţii mici (sub 20 mg/m^3) provoacă intoxicaţii cronice, caracterizate prin oboseală sporită, diminuarea memoriei, labilitatea pulsului, gastrite, duodenite şi enterite.

CMA: 0,3 mg/m^3 aer.

c) ***Incendii şi explozii***

Acidul cianhidric este un lichid uşor inflamabil (temperatura de aprindere -17,8°C în vas închis, temperatura de autoaprindere 538°C) şi care poate forma amestecuri explozive între limitele 6 - 41% volume în aer.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6. ACETONĂ

1. Constante fizice

- **stare** de agregare: lichid incolor cu miros eteric şi gust dulceag
- **masa** moleculară: 58,08 Da
- **densitate**: 0,7898 g/cm^3
- **punct** de topire: -94,6^{0}C
- punct de fierbere: 56,5^{0}C (la 760 mm Hg)

În laborator se utilizează pentru spălarea unor precipitate sau pentru recristalizări.

2. Riscuri

a) ***Intoxicaţii***

Este un iritant al căilor respiratorii şi mucoaselor. Concentraţii mai mari duc la efecte narcotice, precedate de tuse, strănuturi şi lăcrimare puternică. Intoxicarea cu acetonă se produce în urma unor expuneri îndelungate la concentraţii mari (intoxicaţie cronică). Acţiunea toxică a acetonei este greu de apreciat deoarece acetona se foloseşte de obicei împreună cu alte produse. Intoxicaţia cronică se manifestă prin dureri de cap, stare de oboseală, lipsa poftei de mâncare, pierderea în greutate şi anemie uşoară.

CMA: 500 mg/m^3 aer.

c) ***Incendii şi explozii***

Acetona este foarte volatilă şi inflamabilă (temperatura de aprindere -18^{0}C în vas închis şi -9^{0}C în vas deschis, temperatura de autoaprindere 537,8^{0}C). Vaporii de acetonă în amestec cu aerul pot da explozii între limitele 2,5 - 12,8% volume. Acetona arde cu flacără strălucitoare, fără a forma depozite de cărbune.

BIBLIOTE
CENTRALĂ UNIVER

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

1. **Maria Brezeanu şi P. Spacu,** *"Chimia combinaţiilor complexe"*, Ed. Didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974.
2. **Maria Brezeanu, Margareta Teodorescu şi Dana Marinescu,** *"Lucrări practice de combinaţii complexe"*, Centrul de multiplicare al Inst. Politehnic Bucureşti, 1976.
3. **Maria Brezeanu, Elena Cristurean, Ariana Antoniu, Dana Marinescu şi M. Andruh,** *"Chimia metalelor"*, Ed. Academiei Române, Bucureşti, 1990.
4. * * * *"Comprehensive Coordination Chemistry"*, Vol. 1 - 4, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paulo, Sydney, Tokyo, Toronto, 1987.
5. * * * *"Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie"*, Vol. 52(C), 58(B1,B2), Verlag Chemie. GMBH, Weinhaim/Bergstr, Germany, 1965.
6. **A. T. Balaban, M. Banciu şi I. Pogany,** *"Aplicaţii ale metodelor fizice în chimia organică"*, Ed. ştiinţifică şi enciclopedică, Bucureşti, 1983.
7. **K. Nakamoto,** *"Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"*, Wiley, New York, 1986.
8. **A. B. P. Lever,** *"Inorganic Electronic Spectroscopy"*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, London, New York, 1984.
9. **J. Ferguson,** Spectroscopy of 3d complexes în *"Progress in Inorganic Chemistry"*, Interscience Publishers, New York, vol 12, 1970.
10. **E. Kŏnig,** *Struct. and Bond.*, 9, 1972, 175.
11. **R. B. Hagel şi L. F. Druding,** *Inorg. Chem.*, 9(6), 1970, 1496.
12. **S. Pece,** *"Tehnica securităţii muncii în laboratoarele de chimie"*, M.I.Ch., Bucureşti, 1981.
13. **A. Proca şi G. Stănescu,** *"Substanţe şi produse utilizate în industria chimică"*, M.I.Ch., Bucureşti, 1984.

BIBLIOTECA CENTRALA UNIVERSITARA BUCUREŞTI

VERIFICAT 2007

VERIFICAT 2017

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DATA RESTITUIRII		
12 MAR. 2009		
16 MAR. 2009		

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN–973–575–055–4

Lei 1140

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro